

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
**CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE**



176. BAND

HEFT 6

JULI 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. [A]

Printed in Germany

Inhalt.

	Seite
<i>Peter A. Thiessen und Joachim Stauff</i> , Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren. (Mit 20 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 5. 36)	397
<i>E. Schwartz und H. Coblans</i> , Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von der äussersten Verdünnung bis zur Sättigung. V. Bariumchlorid. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 5. 36)	430

Bücherschau

<i>NORD, F. F., und WEIDENHAGEN, R.</i> , Ergebnisse der Enzymforschung Band 3	444
Druckfehlerberichtigung	444
Autorenregister von Band 176	445
Sachregister zu Band 171—176	447
Autorenregister zu Band 171—176	462

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

- Karl Wirtz und K. F. Bonhoeffer*, Über die Loslösung von Protonen aus molekularem Wasserstoff mit Hilfe von Hydroxylionen. (Eingegangen am 11. 6. 36.)
- A. Stern, H. Wenderlein und H. Molrig*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VI. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 6. 36.)
- Konstanty Hrynakowsky, Henryk Staszewski und Marja Smyt*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig in Zwei- und Dreistoffsystemen mit Mischkristallbildung. IV. Mitteilung. I. Campher-Bromcampher. II. Campher-Bromcampher Borneol. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 6. 36.)
- R. Luther und R. Hoffmann*, Das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Dunkeln und im Licht. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 36.)
- Ortwin Reitz*, Der hydrolytische Zerfall von Monochloracetat in leichtem und schwerem Wasser. (Eingegangen am 20. 6. 36.)
- Lennart Smits*, unter Mitwirkung von *Bror Olén*, Über die Spezifität der Salzwirkung bei einigen Ionenreaktionen. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 6. 36.)
- S. Kúpi*, Die Dissoziationskonstanten und die Basen-Titration in Eisessig in Beziehung zum Wassergehalt des Lösungsmittels. (Eingegangen am 22. 6. 36.)
- H. Ulrich und G. Spiegel*, Untersuchungen über Amalgam-Konzentrationsketten und Elektroden zweiter Art in nicht wässrigen Lösungsmitteln. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 6. 36.)

Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren.

Von

Peter A. Thiessen und Joachim Stauff.

(Mit 21 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 36.)

An sehr reinen Einkristallen von *Na*-Stearat, sowie an geordneten Aggregaten von *Na*-Palmitat wurden die Größen der Elementarzellen röntgenographisch bestimmt; beim *Na*-Stearat konnte die Strukturanalyse bis zur Raumgruppe durchgeführt werden.

Es wurde festgestellt, daß die fettsauren *Na*-Salze in zwei verschiedenen stabilen Modifikationen vorkommen, die durch eine monotrope Umwandlung miteinander verbunden sind. Der scharfe Umwandlungspunkt wurde optisch, thermisch und dilatometrisch festgelegt; er liegt weit unterhalb des genotypischen Umwandlungspunktes.

Röntgenographisch wurde festgestellt, daß die instabile α -Form rhombisch, die stabile β -Form monoklin kristallisiert. Es konnte gezeigt werden, daß der wesentliche Unterschied der beiden Modifikationen darin besteht, daß zwei mit den *COONa*-Endgruppen aneinanderstoßende Moleküle sich einmal in *cis*- das andere Mal in *trans*-Stellung gegenüberstehen. Aus der dadurch bedingten gegenseitigen Stellung der Moleküldipole ergeben sich die Entstehungsbedingungen und die Stabilitätsverhältnisse der beiden Modifikationen.

Einleitung.

Das übersichtlichste und entwicklungsfähigste Modell eines organischen Micellkolloides ergibt sich in den Alkalisalzen der höheren normalen Fettsäuren (Seifen). Aber bereits an diesem scheinbar einfachen System treten Zustandsänderungen auf, die nur durch Änderungen im stofflichen Gefüge des Kernes der Micelle erklärt werden können.

An den Seifen wurde die Kristallnatur der Micellkerne bereits durch ultramikroskopische Beobachtungen¹⁾ wahrscheinlich gemacht; der exakte Nachweis liess sich durch röntgenographische Untersuchungen erbringen²⁾. Das Material der Teilchen unterliegt beim Schmelzpunkt der Fettsäuren, die den Salzen jeweils zugrunde liegen,

¹⁾ ZSIGMONDY und BACHMANN, W., Kolloid-Z. 11 (1912) 145. McBAIN und SALMON, Proc. Roy. Soc. London (A) 98 (1921) 395. ²⁾ THIESSEN, P. A. und SPYCHALSKI, R., Z. physik. Chem. (A) 156 (1931) 435.

einer charakteristischen Umwandlung¹⁾. Diese konnte näher ergründet werden durch die Untersuchung erzwungen oder freiwillig orientierter, ultramikroskopisch kleiner, stäbchenförmiger Teilchen. Darüber hinaus war aber mit weiteren Komplikationen im Gitter der fettsauren Salze bei Temperaturen zu rechnen, die weit unterhalb des eben bezeichneten Umwandlungspunktes liegen. Im besonderen ließ sich das Auftreten von Modifikationen verschiedenen Energieinhaltes vermuten. Hinweise darauf ergaben sich aus der Erfahrung, daß die höheren Fettsäuren, deren Ester und die entsprechenden Alkohole in verschiedenen Formen auftreten können.

Eine unumgänglich notwendige Voraussetzung für die genaue Erforschung derartiger Zustandsänderungen ist die Vermessung wohldefinierter, guter Kristalle der fettsauren Salze von mindestens mikroskopischen, am besten aber makroskopischen Dimensionen. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen gelang es, ein einfaches Verfahren zur Darstellung derartiger Kristalle von Natriumsalzen langkettiger normaler Fettsäuren auszubilden.

Die nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen konnten zeigen, daß die Natriumsalze normaler höherer Fettsäuren bereits unterhalb der genotypischen Umwandlung in zwei Modifikationen auftreten, die durch eine monotrope Umwandlung verbunden sind. Es gelang, den räumlichen Feinbau beider Modifikationen genau zu vermessen und die verschiedene Stabilität der beiden Formen im Zusammenhang mit den äußeren Bedingungen ihrer Entstehung und Umwandlung zu klären.

1. Darstellung des Kristallmaterials.

Um die Natriumsalze von Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure zur Kristallisation zu bringen, mußten diese Stoffe in größtmöglicher Reinheit dargestellt werden. Durch Umkristallisieren der handelsüblichen Seifen bzw. Fettsäuren kommt man nicht zum Ziele; der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß die Salze der höheren Fettsäuren untereinander und mit den Fettsäuren selbst Mischkristalle bilden. Es wurden daher die zu untersuchenden Stoffe auf einem sicher zum Ziel führenden Umwege dargestellt: Aus der Fettsäure wurden die Äthyl- bzw. Methylester hergestellt, mehrfach gereinigt und zu fettsauren Salzen verseift.

Im einzelnen wurde dabei folgendermaßen vorgegangen: Handelsüblich reinste Stearinsäure (bzw. Palmitinsäure, Myristinsäure) wurde

¹⁾ THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453.

dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Stearinsäure wurde mit 3%igem salzsaurem Äthylalkohol, Palmitin- und Myristinsäure mit 3%igem salzsaurem Methylalkohol verestert. Die Ester wurden nach einer Kristallisation aus Alkohol mehrfach einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, als einer wirklich zuverlässigen Reinigungsmethode¹⁾. Die Ester kristallisierten in großen, gut ausgebildeten Kristallen und zeigten (der flüssige Myristylester ausgenommen) die von SMITH angegebenen Schmelzpunkte.

Die reinen Ester wurden mit alkoholischer Natronlauge bei Wasserbadtemperatur verseift. Durchleiten von Stickstoff hielt dabei die Kohlensäure der Luft fern. Die fettsauren Salze fielen nach diesem Verfahren als feste, undurchsichtige Massen an. Beim Aufnehmen mit absolutem Alkohol unter Stickstoff bildete sich ein durchscheinendes Gel, welches nach Absaugen der Mutterlauge zur Reinigung noch einmal auf die gleiche Weise behandelt wurde. Beim Stehen solcher Alkoholgele von *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat in der Kälte unter Stickstoff wachsen nach dem Verdunsten des Alkohols schöne blättchenartige Kristalldrusen. Beim Myristat kommt man auf diese Weise nicht zu guten Kristallen; durch die beträchtliche Löslichkeit des Salzes in Alkohol erhält man immer zusammenklebende feste Massen. Es konnten jedoch unter dem Mikroskop Kriställchen beobachtet werden, die nach sehr langem Stehen einer verdünnten alkoholischen Myristatlösung im Eisschrank entstanden waren. Kristalle von *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat wurden nicht erhalten, wenn man die alkoholische Lösung in der Wärme eintrocknen ließ.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte beobachtet werden, daß die erste Ausscheidung von fester Substanz beim *Na*-Stearat beim Abkühlen immer erst bei etwa 50°, bei *Na*-Palmitat bei etwa 40°, und bei *Na*-Myristat bei etwa 30° erfolgt. Die Löslichkeit der Substanzen mußte demnach oberhalb der genannten Temperaturen eine beträchtliche Zunahme erfahren, was bei der Sprunghaftigkeit der Änderung bereits auf das Vorliegen verschiedener Modifikationen hindeutete. Durch die folgenden Untersuchungen fand diese Annahme ihre Bestätigung.

In der Lösung selbst erhielt man von *Na*-Stearat Kristalle in Form von sehr dünnen Blättchen und Sternchen, wenn man der Lösung von vornherein einige Milligramme Harnstoff zusetzte.

¹⁾ SMITH, J. C., J. chem. Soc. London 1931, 802.

2. Strukturuntersuchung der kristallisierten Seife.

Das aus Alkohol gewonnene kristallisierte *Na*-Stearat enthielt zahlreiche gut ausgebildete Kristalle, darunter auch gut abtrennbare Einkristalle. Diese zeigten eine im Mikroskop deutlich erkennbare fehlerfreie Tracht ohne Verwerfungen und Aufwachsungen, und löschten polarisiertes Licht vollkommen einheitlich aus. Obwohl solche gut ausgebildeten Kristalle nur eine Größe von etwa 0·5 bis 1 mm Länge, 0·2 bis 0·3 mm Breite und 0·02 mm Dicke besaßen, reichten sie zu einer Untersuchung der Struktur mit Röntgenstrahlen vollkommen aus. *Na*-Palmitat bildet keine gut abtrennbaren Einkristalle, sondern verworfene und gespaltene, drusenartige Aggregate, die eine vollständige Röntgenuntersuchung unmöglich machten; bei *Na*-Myristat war das kristalline Material für Röntgenaufnahmen, außer Pulverdiagrammen, überhaupt nicht brauchbar.

Wegen des vorliegenden gut ausgebildeten Materials von *Na*-Stearat wurden die nachfolgenden Untersuchungen vorwiegend an diesem ausgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse können ohne Bedenken auf die beiden anderen Substanzen erweitert werden; denn die langkettigen Paraffinderivate gleicher Art unterscheiden sich erfahrungsgemäß nur in den Eigenschaften, die durch die Kettenlänge bedingt sind, sofern man die Verbindungen mit grader bzw. ungrader *C*-Atomzahl in eine homologe Reihe zusammenfaßt. Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf *Na*-Stearat, wenn von anderem nicht ausdrücklich die Rede ist.

Na-Stearat und *Na*-Palmitat wurden analytisch auf ihre Reinheit geprüft, wobei die Gehalte an *C* und *H* durch Verbrennungen, die Werte von *Na* durch konduktometrische Titration einer sehr verdünnten Seifenlösung bestimmt wurden.

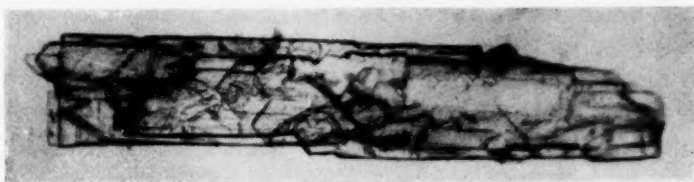
Analysenergebnisse.

<i>Na</i> -Stearat:			
%	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>Na</i>
ber.	70·80	11·06	7·53
gef.	70·37	11·41	7·50
<i>Na</i> -Palmitat:			
%	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>Na</i>
ber.	69·1	11·26	8·28
<i>m</i> gef.	68·78	11·14	8·24

Die Substanzen liegen demnach als reines neutrales *Na*-Stearat bzw. *Na*-Palmitat ohne Kristallalkohol vor.

3. Optische und röntgenographische Untersuchung der *Na*-Stearat-Kristalle aus alkoholischer Lösung.

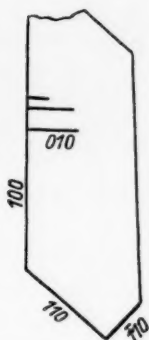
Fig. 1 zeigt eine Aufnahme von *Na*-Stearat-Kristallen verschiedener Erscheinungsformen, und zwar ein Paket von Blättchen (Fig. 1a) und einen Einkristall (Fig. 1b), betrachtet in Richtung der Blättchennormalen. Die Begrenzungswinkel (Fig. 1c) zwischen (010) und (100)



1a



1b



1c

Fig. 1. Kristalle von *Na*-Stearat (Aufnahme in Richtung der Blättchennormalen). a) Schichtung von Kristallblättchen. b) Einkristall. c) Indizes der Kristallflächen.

betragen 90° . Der andere Winkel, der auf der Fig. 1b zu erkennen ist, beträgt 92.7° und ist, wie die nachfolgende röntgenographische Untersuchung zeigte, der Winkel zwischen (110) und (110). Er stimmt mit dem röntgenographisch gemessenen Winkel (92.5°) gut überein. Die Auslöschungsrichtung des polarisierten Lichtes liegt genau rechtwinklig zu den bevorzugten kristallographischen Richtungen.

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv, da die Farbensiegender Ordnung bei konoskopischer Beobachtung und zwischen-geschaltetem Gips Rot I parallel $n(a)$ liegen.

Fig. 2 zeigt die häufigste Erscheinungsform der Kristalle, in Richtung parallel der Blättchenebene aufgenommen. Die Blättchen zeigen eine außerordentlich leichte Spaltbarkeit in dieser Ebene und blättern mühelos auseinander, was durch die Art des Gitterbaues durchaus verständlich wird. (Dieselbe Erscheinung wurde bei Fettsäurekristallen beobachtet und erklärt.¹⁾) Die Auslöschung des polarisierten Lichtes in der Fläche (100) ist ebenfalls rechtwinklig. In der Fläche (010) konnte die Auslöschung wegen der Form der Blättchen noch nicht festgestellt werden. Das Kristallsystem ließ sich auf diese Weise nicht eindeutig bestimmen, die Mindestsymmetrie ist danach jedoch monoklin.



Fig. 2. Schichtung von Na-Stearatblättchen (Aufnahme in Richtung der Blättchenebene).

Zur genauen Strukturuntersuchung wurden von optimal ausgebildeten Kristallen Röntgenaufnahmen nach der Methode von LAUE und nach der Drehkristallmethode gemacht. Die LAUE-Aufnahmen dienten nur zur Feststellung der Symmetrie und ergaben, daß das aus Alkohol kristallisierte Na-Stearat nicht dem monoklinen, sondern dem rhombischen System angehört. Zu den Drehkristallaufnahmen diente die Vakuumkammer von E. FRANKE²⁾ mit einem Durchmesser von 114,4 mm. Die mechanische Drehvorrichtung wurde für unsere Zwecke am Kammerdeckel angebracht, und trug den Goniometerkopf. Der gut gefettete Deckel wurde ohne Gummidichtungsring auf die Kammer aufgesetzt, in der das Vakuum mühelos längere Zeit aufrechterhalten werden konnte.

¹⁾ BRILL, H. und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570. ²⁾ FRANKE, E., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 454.

Die Justierung der Kristalle auf dem Goniometerkopf war wegen ihrer Kleinheit äußerst schwierig und erfolgte in der üblichen Weise mittels Mikroskops und Fernrohrs durch direkte Beobachtung und Verfolgung der Wanderung eines Lichtreflexes. Eine Feinjustierung wurde durch kurz belichtete Probeaufnahmen bei kleinem Filmabstände in der Kammer durchgeführt.

Als Quelle für die Röntgenstrahlung diente ein offenes SEEMANN-Röntgenrohr (1934), das durch eine besondere Anordnung der Kathode einen außerordentlich intensiven und scharfen Brennfleck (Strichfokus) besaß¹⁾. Man kam dadurch mit verhältnismäßig kurzen Be-

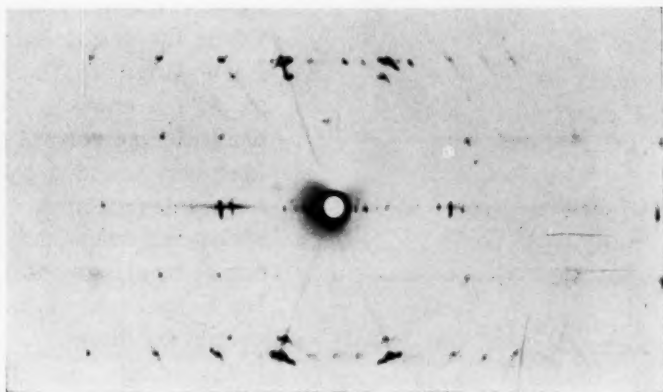


Fig. 3. Drehkristallaufnahme von aus Alkohol krist. rhomb. *Na*-Stearat bei Drehung um die *a*-Achse; *CuK*-Strahlung.

lichtungszeiten aus. Als Strahlung diente gewöhnlich die *CuK_α*-Strahlung. Einige Aufnahmen wurden mit *FeK_α*-Strahlung an einem technischen Siemens-Rohr gemacht.

Eine Aufnahme bei Drehung um die Richtung der *a*-Achse der Elementarzelle zeigt Fig. 3. Die innersten, dem Null-Strahl am nächsten gelegenen Reflexe (002, 003 usw.) entsprechen den großen Gitterkonstanten und sind (auf dem Original deutlich) von der 2. bis zur 19. Ordnung verfolgbar. Außer dieser Aufnahme wurden noch Aufnahmen bei Drehung um die *b*-Achse und um (110) gemacht. Fig. 4 (S. 404) zeigt eine Aufnahme bei Drehung um die *b*-Achse.

¹⁾ Die Anordnung wurde von Herrn Dr. W. WITTSTADT am hiesigen Institut konstruiert (noch nicht veröffentlicht).

Die Identitätsabstände der drei Aufnahmen wurden bestimmt zu:

$$a = 8.04; \quad b = 9.24; \quad d = 12.25; \quad c = 51.77 \text{ \AA}.$$

Die Strukturanalyse des *Na*-Stearats wurde bis zur Bestimmung der Raumgruppe durchgeführt. Die genaue Bestimmung der Atomlagen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht, da es zunächst nur auf eine bestimmte Feststellung bezüglich der Symmetrie der Raumgruppe ankam, um gewisse nachher erörterte Eigentümlichkeiten zu erklären.

Die doppelte Kettenlänge der Stearinsäure beträgt nach A. MÜLLER¹⁾ 48.84 \AA , der Atomradius des Natriums ist 1.89 \AA ;

letzterer zweimal eingesetzt würde die gesamte doppelte Kettenlänge des *Na*-Stearats zu 52.7 \AA ergeben. Wegen der Differenz von 1 \AA gegenüber der gefundenen Gitterkonstante (c) könnte man zunächst annehmen, daß c nicht der Kettenlänge entspräche. Die Kette könnte z. B. etwas geneigt auf ihrer Grundfläche (001) stehen, der Abstand dieser Netzebenen dadurch etwas kleiner sein und der Kristall dem monoklinen System angehören. Die restlose Identifizierung der Reflexe auf

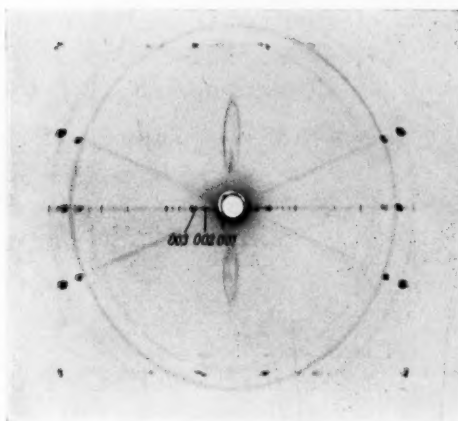


Fig. 4. Drehkristallaufnahme von aus Alkohol krist. rhomb. *Na*-Stearat bei Drehung um die b -Achse; FeK -Strahlung²⁾.

den Drehkristallaufnahmen gelingt aber mittels der quadratischen Form für das rhombische System. Auch lassen LAUE-Aufnahmen die Symmetrie des rhombischen Systems deutlich erkennen. Die Gitterkonstante c stellt daher die wahre Länge zweier *Na*-Stearat-Molekülketten dar, wie sie sich im Gitter anordnen. Die Differenz der gefundenen und der berechneten Werte führt daher zu dem Schluß, daß das Natriumatom möglicherweise nicht mit seinem Mittelpunkt in der Verlängerung der Kettenachse liegt. Weiterhin wäre möglich, daß Polarisierungseffekte das Atom erheblich deformieren.

¹⁾ MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **114** (1927) 542. ²⁾ Die Ringe rühren vom Klebwachs her, das zur Befestigung des kleinen Kristalls diente.

Bei der Drehaufnahme um (110) wurde ein Identitätsabstand $d = 12.25$ gefunden; ein basiszentriertes Gitter kann also nicht vorliegen, denn der Abstand entspricht der wirklichen Diagonallänge der Grundfläche der Elementarzelle.

$$9.24^2 + 8.04^2 = 12.26^2.$$

Die Berechnung der Anzahl der Moleküle des Elementarkörpers aus der Dichte (Bestimmung siehe unten), dem Molekulargewicht, dem Volumen der Elementarzelle und der Masse des Wasserstoffatoms ergab, daß 8 (ber. 7.94) Moleküle in der Zelle vorhanden sind. Da immer zwei Molekeln in der c -Achse liegen, muß das Gitter eine „Basis“ wegen der vier noch verbleibenden Punktlagen besitzen. Die Translationsgruppe ist jedoch I_0 .

Aus den fehlenden Reflexen konnte ferner die für diese Auslöschungen charakteristische Raumgruppe bestimmt werden¹⁾. Die Zahl der Moleküle in der Zelle und die Tatsache, daß zwei Moleküle in Richtung der c -Achse hintereinander angeordnet sind (siehe weiter unten), ermöglichen eine Einschränkung der möglichen Raumgruppen auf D_{2h}^1 und D_{2h}^5 und der wahrscheinlichen Raumgruppen auf D_{2h}^0 . Der Strukturfaktor von D_{2h}^5 müßte aber für $(hk0)$ bei ungeradem h gleich Null werden; in unseren Aufnahmen treten jedoch alle Reflexe von $(hk0)$ auf, so daß diese Raumgruppe ausscheidet. Dagegen werden die Identitätsverhältnisse (Tabelle 1) durch den Strukturfaktor der Raumgruppe D_{2h}^0 für die Basiskoordinaten $x \sim 0.275$, $y \sim 0.32$ richtig wiedergegeben, so daß die Raumgruppe D_{2h}^0 den Beobachtungen am besten entspricht.

Tabelle 1. Intensitäten der Reflexe $(hk0)$.

Indizes	Intens. ber.	Intens. beob.
2 0 0	400	s.st.
0 2 0	380	s.st.
1 1 0	5	s.schw.
1 2 0	38	schw.
1 3 0	12	s.schw.
2 1 0	416	s.st.
2 2 0	230	st.

¹⁾ Hierzu wurden die Auslöschungstabellen von HERRMANN, K., Z. Kristallogr. 68 (1928) 289 und die Internationalen Tabellen zur Strukturbestimmung benutzt.

4. Veränderungen der kristallisierten Seifen beim Erhitzen.

Durch die Untersuchungen von THIESSEN und seinen Mitarbeitern¹⁾ wurde bekannt, daß die Struktur eines fettsauren Salzes bei derjenigen Temperatur eine Veränderung erleidet, bei welcher die Stammsubstanz — die Fettsäure — schmilzt (genotypische Umwandlung). Weiterhin konnte F. DUPRÉ LA TOUR²⁾ durch Röntgenuntersuchungen die Umwandlungspunkte der schon länger als polymorph bekannte Fettsäuren festlegen. Man durfte daher annehmen, daß außer bei den Schmelzpunkten auch bei den Umwandlungspunkten der Fettsäuren an deren Salzen (Seifen) irgendwelche Veränderungen im Kristallgefüge hervortreten würden.

In der Tat konnte beim Erhitzen einer kristallisierten Seife im Schmelzpunktsröhrchen beim *Na*-Stearat bzw. *Na*-Palmitat bei etwa 50° bzw. 42° eine plötzliche Formveränderung der Kriställchen beobachtet werden. Diese begannen sich plötzlich zu krümmen und auseinander zu spreizen; diese Erscheinung blieb aus bei wiederholtem Abkühlen und Erhitzen.

Noch besser konnte man diesen Vorgang im Mikroskop mit heizbarem Objektisch verfolgen. Wieder wurden bei den genannten Temperaturen die beschriebenen Erscheinungen beobachtet, die außerordentlich scharf einsetzten. Beim Betrachten des Vorganges im polarisierten Lichte unter Zwischenschalten eines Gipsplättchens Rot I wurde festgestellt, daß die Interferenzfarbe beim Durchlaufen der genannten Temperaturen zwischen Blau und Gelb plötzlich wechselte. Der Charakter der Doppelbrechung kehrte sich demnach um³⁾. Beim Abkühlen änderte sich nichts mehr, ebensowenig beim nochmaligen Erhitzen. Bei den genannten Temperaturpunkten tritt also eine nicht reversible Umwandlung auf. Die Untersuchung mit einem BABINET-Kompensator zeigte, daß dieser Vorgang von der Änderung der Seifen am Schmelzpunkt der Fettsäure wesensverschieden ist⁴⁾. Die Doppelbrechung bleibt bei steigenden Temperaturen bis zur Umwandlung konstant, ändert sich plötzlich und ist dann weiter konstant, bis die genotypische Umwandlung ein langsames Absinken verursacht⁴⁾.

¹⁾ THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453. THIESSEN, P. A. und v. KLENCK, J., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 335. ²⁾ DUPRÉ LA TOUR, F., Ann. Physik **18** (1932) 199. ³⁾ Letztere Untersuchung konnte nur beim *Na*-Stearat vorgenommen werden, da vom *Na*-Palmitat nicht genügend große, gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung standen. ⁴⁾ Vgl. dazu THIESSEN, P. A. und v. KLENCK, J., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 335.

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer echten Umwandlung ist das Auftreten eines thermischen Effektes bei den Temperaturen, bei welchen die plötzliche Änderung der optischen Eigenschaften wahrgenommen wurde. Um diesen festzustellen, wurden Erhitzungs- und Abkühlungskurven von *Na*-Stearat und *Na*-Palmitat aufgenommen.

Als Erhitzungsgefäß diente ein verzinnter Messingzylinder von etwa 10 cm³ Fassungsvermögen mit einer auf Asbest angebrachten Heizwicklung. Das Gefäß wurde durch einen Deckel verschlossen, durch den in Porzellanrohren drei Thermoelemente geführt wurden. Diese reichten verschieden tief in die Substanz hinein, und die auf diese Weise an verschiedenen Stellen vorgenommenen Temperaturmessungen wurden durch Hintereinanderschalten der Thermoelemente summiert. Die Eichung der Thermoelemente erfolgte durch Aufnahmen der Schmelzpunkthaltestrecken von reiner Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure. Zur Messung wurde das Gefäß in Watte verpackt und in ein DEWAR-Gefäß gebracht.

Die Erhitzungskurven (Fig. 5 und 6) zeigen bei den für die einzelnen Salze charakteristischen Temperaturen (*Na*-Palmitat 42°; *Na*-Stearat 52°) bei der Erhitzung deutliche Haltestrecken; die Abkühlungskurven verlaufen vollkommen kontinuierlich, ebenso die hier nicht gezeichneten Kurven bei wiederholter Erhitzung. Die Umwandlung ist also auch hier deutlich monotrop.

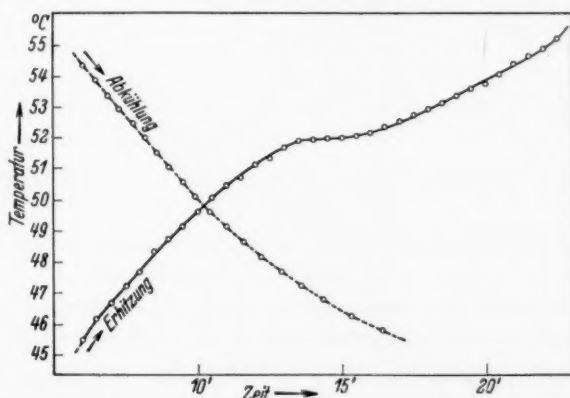


Fig. 5. Erhitzungs- und Abkühlungskurve von *Na*-Stearat.

Es erhob sich nun die Frage nach den Stabilitätsverhältnissen der beiden Modifikationen. Die ursprüngliche, aus Alkohol kristallisiert erhaltene Form sei mit α , die durch Erhitzen entstandene mit β bezeichnet. In bezug auf die Stabilität bestehen folgende Möglichkeiten, die geprüft werden müssen:

1. Der Umwandlungspunkt liege auf einer Gleichgewichtskurve der beiden Formen; die α -Form sei bei niedriger, die β -Form bei höherer Temperatur stabil. Die an sich reversible Umwandlung erscheine durch Hemmungen nicht reversibel, etwa derart, daß die β -Form wegen mangelnder Kristallkeimbildung und äußerst geringer Kristallisationsgeschwindigkeit sehr lange unterkühlt werden könne.

2. Der Umwandlungspunkt liege nicht auf einer Gleichgewichtskurve der beiden Modifikationen. Die Umwandlung sei tatsächlich irreversibel, und der Umwandlungspunkt habe keine ausgesprochene

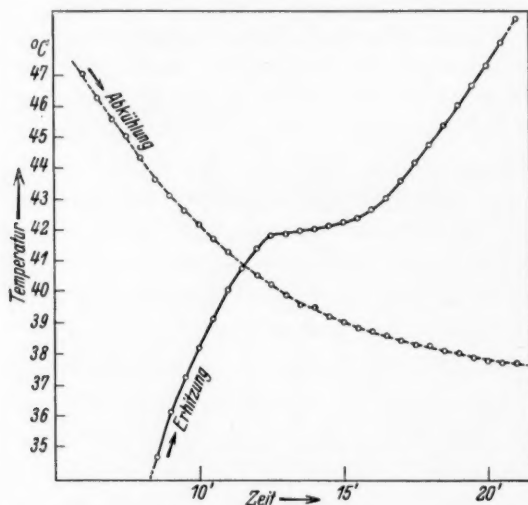


Fig. 6. Erhitzungs- und Abkühlungskurve von Na-Palmitat.

thermodynamische Bedeutung. Einzig die Umwandlungsgeschwindigkeit erfahre bei dieser Temperatur einen sehr großen Anstieg. In diesem Fall könnte die α -Form entweder total instabil sein, d. h. sie könnte überhaupt nicht mit der β -Form ins Gleichgewicht kommen, oder sie könnte partiell instabil sein, d. h. sie besitze bei höherem Druck ein Zustandsfeld in der p, T -Ebene, in welchem sie stabil ist, und welches durch eine Gleichgewichtskurve vom Zustandsfeld getrennt ist.

Um zwischen diesen Fällen zu unterscheiden, wurden mit den Substanzen Erhitzungsversuche durchgeführt. Hierzu diente ein Thermostat, in welchen ein Glasröhrchen gebracht wurde, das die Substanz enthielt und mit Stickstoff gefüllt war. Die Temperatur

des Thermostaten konnte im Bereiche zwischen 20° und 80° bei beliebigen Punkten auf etwa 0.1° konstantgehalten werden. Das Röhrchen wurde jeweils zur Betrachtung im Mikroskop aus dem Thermostaten genommen. Zur einwandfreien Erkennung der Formen dienten die Doppelbrechung sowie einige charakteristische Rißkanten.

Im Falle 1 müßte die β -Form in die α -Form umwandelbar sein, wenn man die Keimbildung durch Impfen mit α -Substanz begünstigt, oder die Kristallisationsgeschwindigkeit durch Tempern auf eine Temperatur nahe unter dem Umwandlungspunkt erhöht, oder schließlich beide Maßnahmen zugleich anwendet. Impfen wie Tempern blieben aber ohne Wirkung. β -Stearat bzw. β -Palmitat wurden mit α -Stearat bzw. α -Palmitat gemischt wochenlang stehengelassen. Außerdem wurden die Mischungen 1 Woche lang bis in die unmittelbare Nähe des Umwandlungspunktes erhitzt. Eine Umwandlung war in keinem Falle zu beobachten¹⁾. Es bietet sich also kein Anhalt dafür, daß der Umwandlungspunkt auf einer Gleichgewichtskurve der beiden Modifikationen liegt.

Im Falle 2 könnte der Umwandlungspunkt zunächst durch eine besonders hohe Umwandlungsgeschwindigkeit vorgetäuscht werden, hervorgerufen durch zu schnelle Erhitzung. Da in diesem Falle das α -Stearat in dem ganzen Gebiet der p, T -Ebene des β -Stearates instabil sein müßte, sollte man durch Impfen mit β -Stearat bei der Kristallisation aus Alkohol die β -Form erhalten. Eine alkoholische Na -Stearatlösung wurde mit β -Stearat unterhalb des Umwandlungspunktes versetzt, jedoch konnte bei der Abscheidung immer nur α -Stearat beobachtet werden. Dies ist jedoch kein eindeutiger Beweis für die thermodynamische Stabilität der reinen Phase; denn es besteht durchaus die Möglichkeit, daß das Lösungsmittel auf die Entstehung der Modifikationen Einfluß nimmt. Tatsächlich kristallisiert beim Umkristallisieren aus Benzol, in dem die Seifen in geringem Maße löslich sind, immer die β -Form bei niedriger Temperatur aus. Weiterhin müßte im Falle 2 die Umwandlungsgeschwindigkeit, falls sie kontinuierlich anstiege und der Umwandlungspunkt durch methodische Fehler vorgetäuscht wäre, sich verfolgen lassen; es müßten schon unterhalb des eigentlichen Umwandlungspunktes Umwandlungen zu beobachten sein, wenn man nur lange genug bei den entsprechenden Temperaturen verweilt. Bei mehrtägigem Tempern von α - Na -Stearat auf 30° , 40° , 45° und 50° war eine Ver-

¹⁾ Diese Versuche wurden auch röntgenographisch kontrolliert.

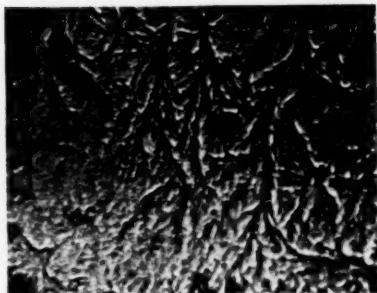
änderung ihrer Eigenschaften nicht zu beobachten. Die Umwandlung tritt tatsächlich immer wieder scharf an den angegebenen Punkten ein. Die Punkte konnten auf diese Weise durch sehr langes Erhitzen genau festgelegt werden. Die Temperatur wurde hierzu in dem betreffenden Gebiet in einer halben Stunde immer um etwa 0.1° gesteigert. Als Umwandlungspunkt wurde die Temperatur bezeichnet, bei der die erste Veränderung wahrgenommen werden konnte (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Substanz	Zahl der C-Atome	Umwandl.-Temperatur	ΔT	Umwandl.-Temperatur*)
<i>Na</i> -Stearat	C_{18}	51.5	8.8	54
<i>Na</i> -Palmitat	C_{16}	42.7	8.7	53 oder 40
<i>Na</i> -Myristat	C_{14}	34.0		33 oder 24

*) Umwandlungspunkte der entsprechenden Fettsäuren nach DUPRÉ LA TOUR¹⁾.

Beim *Na*-Myristat war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen von Kristallen und ihrer Kleinheit (vgl. Fig. 7) diese

Fig. 7. Kristalle von *Na*-Myristat.

Methode die einzige, um die Umwandlung nachzuweisen und ihren Temperaturpunkt festzulegen. Einige Kriställchen wurden hierzu auf einem Objektträger mit aufgeklebtem Deckglas in den Thermostaten gehängt.

Da die festgestellte Umwandlung einem Punkt auf einer Gleichgewichtskurve nicht entspricht, muß also eine andere Ursache dafür vorhanden sein, welche die Umwandlung immer wieder an einer scharf bestimmbar Stelle eintreten läßt. Mit den Beobachtungen vereinbar wäre die Auffassung, daß die Schärfe des Umwandlungspunktes ihre Ursache in der Bildung einer intermediären — möglicherweise flüssigen — Phase hat, die sich sehr schnell in die stabile Form umwandelt (vgl. dazu S. 426).

Schließlich bleibt noch die Frage zu klären, ob die α -Form total oder partiell instabil ist. Eine Form ist in bezug auf eine andere

¹⁾ DUPRÉ LA TOUR, F., Ann. Physik 18 (1932) 199.

dann total instabil, wenn die spezifischen Volumina und die spezifischen Wärmen der instabilen Form größer als die der stabilen sind; sie ist partiell instabil, wenn sie kleiner als die der stabilen sind¹⁾. Aus den unten angeführten Dichtemessungen ist zu erkennen, daß die α -Form ein kleineres spezifisches Volumen hat als die β -Form. Weiterhin ist aus der Verschiedenheit der Neigungen der Erhitzungskurven (siehe Fig. 5 und 6) zu ersehen, daß die spezifische Wärme der α -Form ebenfalls kleiner ist, als die der β -Form. Die α -Form ist also partiell instabil, und es ist zu erwarten, daß bei höheren Drucken eine Gleichgewichtskurve der beiden Formen existiert.

Zur Berechnung der Anzahl von Molekeln, die in der Elementarzelle enthalten sind, wurde beim *Na*-Stearat eine Dichtebestimmung nach der Pyknometermethode vorgenommen. Als Sperrflüssigkeit diente luftfreies Xylol. Die Dichten betragen für:

$$\alpha\text{-Na-Stearat} = 1.0361$$

$$\beta\text{-Na-Stearat} = 1.0335.$$

Das Verhältnis der spezifischen Volumina von α und β ergibt aus den Dichten berechnet einen Wert von 1.023 und aus den Röntgenaufnahmen berechnet 1.021. Die beiden Werte stimmen also gut überein.

Um eine weitere Sicherstellung des Umwandlungspunktes vorzunehmen, wurde die T, v -Kurve für das *Na*-Stearat aufgenommen (siehe Kurve Fig. 8). Es wurde dazu dasselbe Pyknometer benutzt, wie für die Dichtebestimmung. Das gefüllte Pyknometer wurde bei verschiedenen Temperaturen längere Zeit in einem Thermostaten belassen. Durch die Volumenänderung beim Erhitzen floß eine be-

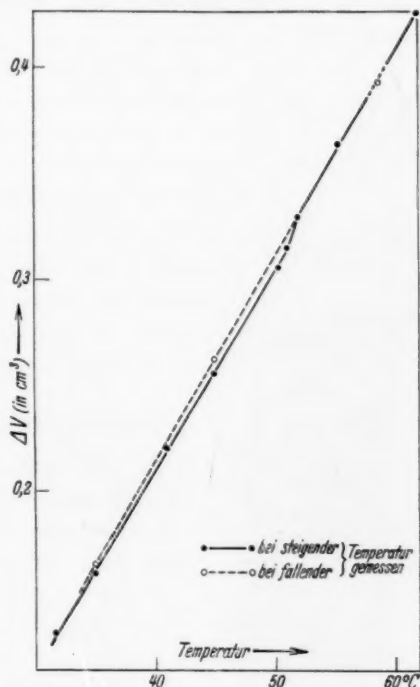


Fig. 8. T, v -Kurve von *Na*-Stearat.

¹⁾ TAMMANN, G., Aggregatzustände. 1. Aufl. Leipzig 1922. S. 112 ff.

stimmte Menge Flüssigkeit aus, die durch Rückwägung des erkalteten Gefäßes bestimmt werden konnte. Vor jeder Messung wurde das Pyknometer neu mit Xylol gefüllt. Bei einiger Übung konnten innerhalb eines Milligramms konstante Werte erhalten werden. Die Flüssigkeitsmengen, die den Volumenänderungen des *Na*-Stearats direkt proportional waren, wurden gegen die Temperatur aufgetragen und ergaben die in Fig. 8 gezeigte Kurve. Der Unterschied im Gange der Kurve bei der Erhitzung und Abkühlung beweist ebenfalls die Monotropie der Umwandlung.

Die kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Stearate konnten aus den Kurven ebenfalls bestimmt werden. Dazu wurde die T, v -Kurve des Xylols im gleichen Pyknometer aufgenommen. Dadurch wurde die Korrektur, die durch die Berücksichtigung der Ausdehnung des Glasgefäßes notwendig ist, selbsttätig angebracht. Es brauchten nur die verschiedenen Koeffizienten voneinander abgezogen zu werden, um die Ausdehnungskoeffizienten der Stearate zu erhalten.

Sie betragen für:

$$\alpha\text{-Na-Stearat } 9,44 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{Grad}$$

$$\beta\text{-Na-Stearat } 9,64 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{Grad.}$$

5. Strukturuntersuchung der umgewandelten Seife.

Bei den Kristallen des β -*Na*-Stearats, die durch langsames Erhitzen erhalten wurden, waren die äußeren Formen nahezu die gleichen, wie die der α -Form, wenn auch beim schnellen Erhitzen eine beträchtliche Änderung durch Verkrümmen und Verdrillen der Blättchen eintrat.

Der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit ist deutlich erkennbar. Beim sehr langsamen Erhitzen auf etwa $0,5^\circ$ über den Umwandlungspunkt besitzen die Kristalle die Form, wie sie in Fig. 9 zu sehen ist. Es treten Rißkanten auf, die überall einen konstanten Winkel miteinander bilden. Wesentlich ist auch, daß die derart umgewandelten Kristalle die ursprüngliche Doppelbrechung scheinbar nicht geändert haben; dieser Eindruck ist jedoch nur durch eine veränderte Lage der Kristallite hervorgerufen, in die der



Fig. 9. *Na*-Stearatkristall, langsam über den Umwandlungspunkt erhitzt (gekreuzte Rißkanten).

ursprüngliche Kristall sich bei Erhitzen aufteilt, ohne seine äußere Gestalt wesentlich zu ändern. Bei schnellerem Erhitzen treten die Rißkanten nicht auf, der Kristall ändert die Doppelbrechung in charakteristischer Weise (vgl. S. 402) und zeigte unter gekreuzten Nicols eine lamellenartige Anordnung parallel (010) (Fig. 10). Diese Form ist in der Regel zu beobachten.

Die Untersuchung mit Röntgenstrahlen ergab, daß die Gitterstruktur der schnell und langsam über den Umwandlungspunkt erhitzten Kristalle gleich ist, und daß sie sich nur in der Anordnung der Kristallite relativ zur Erscheinungsform unterscheiden (vgl. S. 415).

Es wurden hier ebenso wie beim α -Stearat Drehkristallaufnahmen gemacht. Die Justierung nach verschiedenen Richtungen konnte indes nicht so vollständig durchgeführt werden, da scharf ausgebildete Kanten nicht vorhanden waren. Man mußte sich daher mit einer Justierung in einer bevorzugten Richtung zufrieden geben. Das Ergebnis zeigen die Aufnahmen in Fig. 11 und 12 (S. 414).

Diese Diagramme sind schon bei oberflächlicher Betrachtung von denen des α -Stearates verschieden. Das wesentliche Ergebnis ist die Feststellung der völlig anderen Identitätsperioden der β -Form, die zu folgenden Werten führt:

$$a = 7.80; \quad b = 5.33; \quad d = 46.10 \text{ \AA}.$$

Hierdurch wird vollauf bestätigt, daß die über den Umwandlungspunkt erhitzten Kristalle eine andere Modifikation darstellen. Der wichtigste Unterschied der beiden Formen besteht darin, daß die große Gitterkonstante d_c der β -Form um 5.67 \AA kleiner ist als die 51.77 \AA betragende entsprechende Gitterkonstante der α -Form. Nach diesen Ergebnissen ist es nicht möglich, daß auf der Basisebene der Elementarzelle der β -Form zwei mit ihren Endgruppen aneinanderstoßende Molekülketten (siehe S. 419) senkrecht stehen. Sie müssen in einem bestimmten Winkel zur Basisebene geneigt sein. Bei der begründeten Annahme, daß die Gesamtlänge der beiden Molekülketten in der β -Form die gleiche ist wie in der α -Form, müßte der Winkel 63.0° betragen, da $\sin \beta = d_c/c$ ist. Das β -Na-Stearat könnte demnach



Fig. 10. Na-Stearat-kristall, schnell über den Umwandlungspunkt erhitzt (gleichlaufende Rißkanten; lamellare Zerlegung).

triklin oder monoklin sein; aus der rechtwinkligen Auslöschung des polarisierten Lichtes in der Ebene (001) konnte jedoch geschlossen



Fig. 11. Drehkristallaufnahme von β -Na-Stearat bei Drehung um die b -Achse³⁾.

werden, daß die Mindestsymmetrie des Kristalls monoklin sein muß (vgl. auch S. 402). Der monokline Winkel konnte daher nach dem Verfahren von BRILL und MEYER¹⁾ bestimmt werden. Das Verfahren gestaltete sich besonders einfach, da von vornherein (siehe oben) mit einem Winkel von etwa 63° gerechnet werden konnte. Die Berechnung lieferte einen Wert von $62'4''$ für die Reflexe 110, 220 und 310^2). Mit diesem Wert von β wurden nun die $\sin^2 \theta$ von (hkl) berechnet und zeigten

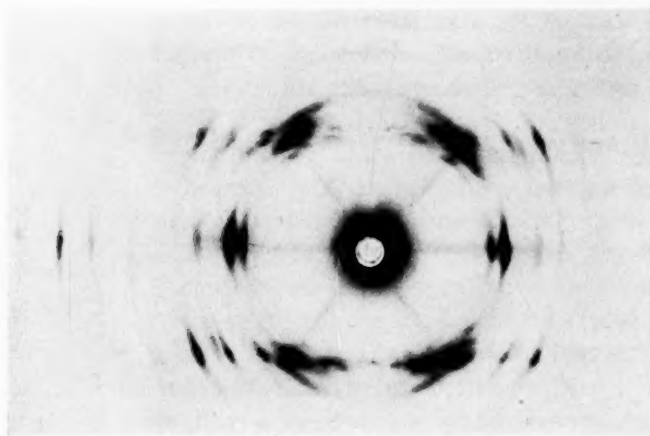


Fig. 12. Schwenkaufnahme von β -Na-Stearat um die b -Achse. Schwenkbereich 30° bis 40° ³⁾.

¹⁾ BRILL, H. und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570. ²⁾ Der monokline Winkel ist fast der gleiche, den MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **114** (1927) 542, bei der Stearinsäure beobachtet hat und der auch von uns am Stearinsäureäthylester optisch gemessen werden konnte. ³⁾ Die Aufnahmen 11 und 12 entsprechen den Faserdiagrammen der gewachsenen Fäden von Seifengelen (vgl. THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453). Aufnahme 11 enthält vorwiegend die inneren, Aufnahme 12 die äußeren Reflexe.

eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Daten, wodurch die Kristallisation der β -Form im monoklinen System erwiesen ist. Die Gitterkonstante längs der c -Achse hätte dann den Wert von 52.2 \AA , wäre also um 0.3 \AA größer als die der α -Form.

Aus der gemessenen Dichte und den gemessenen Elementaranten berechnet sich, daß 4 (ber. 4.07) Moleküle in der Elementarzelle enthalten sind. Es ist nun möglich, eine Auswahl der Raumgruppen zu treffen, die für das Elementarepipiped des β -Na-Stearates in Frage kommen. Hierzu diene die Feststellung der Auslöschungen aus der Indizierung der Röntgendiagramme, das Ergebnis der Zahl der Moleküle pro Zelle und die Forderung, daß zwei Moleküle in Richtung der c -Achse mit ihren Endgruppen aneinanderstoßen. Die verbleibenden möglichen Raumgruppen sind C_{2h}^1 oder C_{2h}^3 , die wahrscheinlichen C_2^3 oder C_{2h}^3 . (Die Klasse C_s fällt wegen des Fehlens einer Deckoperation für die Moleküle in der c -Achse fort.) C_{2h}^1 und C_{2h}^2 dürften nicht in Frage kommen, da in der Richtung (110) bei verschiedenen Aufnahmen (z. B. auch bei der Aufnahme Fig. 13) eine Identitätsabstand von der Hälfte der Basisflächendiagonale gefunden worden ist. Die Translationsgruppe muß also (I_m'') sein. Die Raumgruppe C_2^3 ist nicht wahrscheinlich, weil eine Punktsymmetrie C_s in dieser nicht vorkommt. C_s ist aber die Mindestsymmetrie des Moleküls, an dessen kettenartiger Gestalt wohl kein Zweifel sein dürfte¹⁾ (vgl. auch S. 418). Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist also C_{2h}^3 . In ihr müssen die beiden aneinanderstoßenden Moleküle den hierin non-varianten Gitterkomplex C_{2h}^3 bilden, in welchem die Punktsymmetrie C_s als Untergruppe enthalten ist.

Die zu Anfang des Kapitels beschriebenen beiden Erscheinungsformen des β -Stearates sollten sich durch die Lage der bei der Umwandlung entstandenen Kristallite relativ zur äußeren Tracht unterscheiden. Diese Auffassung wurde durch Drehkristallaufnahmen (Fig. 13) um die lange Achse der Blättchenebene²⁾ erwiesen. Die Gitterabstände wiesen die Werte 4.7 und 4.4 auf und entsprechen den Strecken a' und b' auf der Fig. 14; die Basisflächen der Kristallite hatten danach die Lagen, die dem Rechteck $ABCD$ der Fig. 14 entsprechen³⁾.

¹⁾ Vgl. auch BRILL, H. und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570. MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **114** (1927) 542. ²⁾ Vgl. den Pfeil in Fig. 9 und die Gerade x in Fig. 14. ³⁾ Aufnahmen, senkrecht zur Reißkante gedreht, zeigten die richtigen Gitterkonstanten.

Zu erklären wäre noch die Lamellierung auf Fig. 10. Es können keine Zwillingslamellen vorliegen, denn die Ebene (010) ist keine Zwillingssebene, die Lamellen zeichnen aber nur diese Richtung aus. Es müssen also Risse sein, die bei der Wärmebehandlung des Kristalls entstanden sind. Berechnet man aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe die Größe der Kristallite, so erhält man Werte von 0.05 bis 0.1μ für die Kantenlänge des als würfelförmig angenommenen Kriställchens. Obwohl die Form des Teilchens von der Würfelgestalt erheblich abweichen dürfte, ist daraus dennoch mit Sicherheit zu schließen, daß die beim Zerfall entstandenen geordneten Kristallite bemerkenswerterweise die Dimensionen kolloider Teilchen haben.

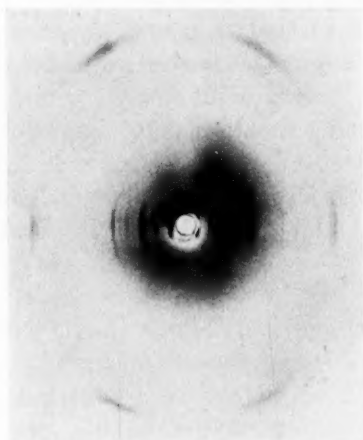


Fig. 13. Drehaufnahme von langsam erhitztem β -Na-Stearat (β -Form) um die lange Achse x der Blättchenebene (vgl. Fig. 9 u. 14).

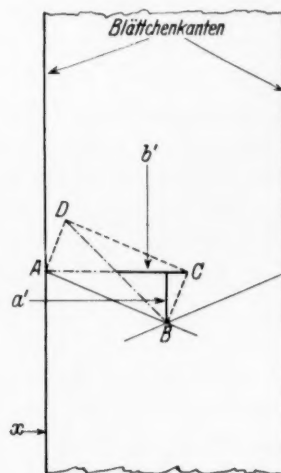


Fig. 14. Lage der Grundfläche der Elementarzelle im Kristall auf Fig. 9.

Bei dem Vergleich der Röntgendiagramme des β -Na-Stearats mit den Aufnahmen von Seifengelfäden erkennt man die Übereinstimmung der beiden Diagramme leicht. Im Einklang mit den früheren Befunden¹⁾ bestätigen die neuen Erfahrungen, daß die Fasern der Seifengele in der b -Achse wachsen. Das Seifenhydrogel enthielt also die β -Form, was auch nicht anders zu erwarten ist, denn seine Darstellung verläuft über Temperaturen, bei welchen ausschließlich die β -Form stabil ist.

¹⁾ THIESSEN, P. A. und SPYCHALSKI, R., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 435. THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453.

6. Röntgenuntersuchung des α -Palmitats.

Von α -Palmitat wurden die Diagramme erhalten, welche in den Fig. 15, 16 und 17 dargestellt sind. Sie demonstrieren ebenfalls deutlich den Unterschied der β - von der α -Form. Der Typ dieser

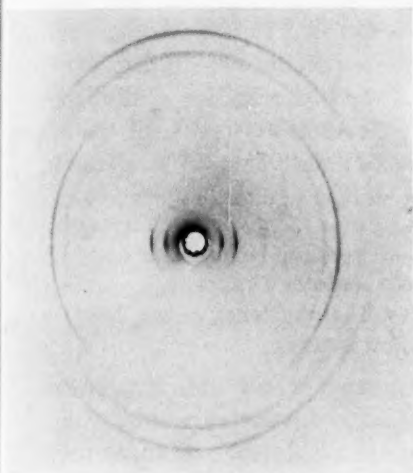


Fig. 15. Drehaufnahme von α -Na-Palmitat um die lange Achse der Blättchen.

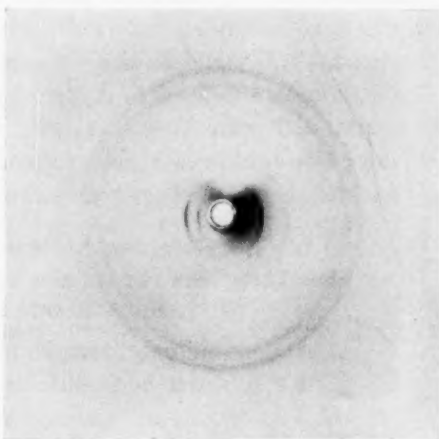


Fig. 16. Drehaufnahme von β -Na-Palmitat um die lange Achse der Blättchen.

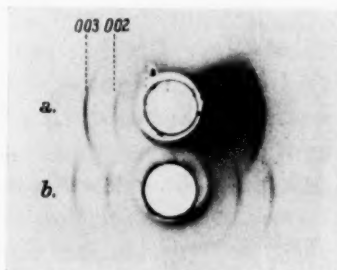


Fig. 17. d_c -Reflexe von α -Na-Palmitat (a) und von β -Na-Palmitat (b) im gleichen Maßstabe vergrößert.

Aufnahmen, die durch Drehen isolierter Kristalle gewonnen wurden, zeigt, daß die Kristallindividuen offenbar aus zahlreichen mikroskopischen Kristalliten bestehen, die mit hoher Annäherung — aber nicht vollkommen — gleichsinnig orientiert sind. Die Identitätsabstände betragen für:

α -Na-Palmitat	$a = 8'06$,	$b = 9'24$,	$c = 47'70$.
α -Na-Stearat	$a = 8'04$,	$b = 9'24$,	$c = 51'77$.
β -Na-Palmitat	$a = 7'83$,	$b = 5'40$,	$c \sin \beta = 42'10$.
β -Na-Stearat	$a = 7'80$,	$b = 5'33$,	$c \sin \beta = 46'10$.

Die kleinen Gitterkonstanten sind fast die gleichen wie beim Na-Stearat, während die großen genau um den Betrag kleiner sind, der den Abständen von vier Kohlenstoffatomen der Paraffinkette entspricht. (Abstand zweier C-Atome = $2'54$; Differenz der gemessenen Gitterkonstanten = $5'07 \text{ \AA}$, berechneter Abstand = $5'08 \text{ \AA}$.) Dieses beweist, daß beim Na-Stearat und beim Na-Palmitat zwei Moleküle in der c -Achse hintereinander angeordnet sind, und daß die gleiche zickzackförmige Anordnung der Atomkette wie beim Paraffin vorliegt.

7. Erörterung der Strukturen und der Ursachen des Auftretens verschieden stabiler Modifikationen sowie des Mechanismus der Umwandlung.

Aus den mitgeteilten Untersuchungen kann ein zusammenhängendes Bild der beobachteten Vorgänge entworfen werden.

Es ist festgestellt worden, daß die untersuchten Substanzen beim Erhitzen an einem für die Substanz charakteristischen Temperaturpunkte in eine andere Modifikation übergehen. Es bleibt nun zu erörtern, in welchem Verhältnis die beiden Formen zueinander stehen, wie der Mechanismus des Umwandlungsvorganges ist und welche Bedeutung dem Umwandlungspunkt zukommen könnte. Durch die Anwendung strukturtheoretischer Überlegungen auf die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen ist es möglich, diese Fragen zu klären und die Ursachen der Erscheinungen auf die Eigenart des Moleküls zurückzuführen.

Es ist bekannt, daß die große Gitterkonstante der Elementarzellen beider Modifikationen durch zwei Molekülketten bedingt ist, die in der Richtung ihrer Kettenachse mit ihren Endgruppen aneinanderstoßen¹⁾. Es entsteht im Kristallgitter ein Doppelmolekül von der doppelten Kettenlänge des einfachen Moleküls. Bei der rhombischen Form steht dieses Doppelmolekül senkrecht, bei der monoklinen Form im Winkel geneigt zur Grundfläche der Elementar-

¹⁾ PIPER und GRINDLEY, Proc. Roy. Soc. London **35** (1923) 269. MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **138** (1932) 514. THIESSEN, P. A. und SPYCHALSKI, R., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 435. BRILL und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570.

zelle. Das wesentliche Moment, das die Eigenschaften der beiden Formen hinreichend erklärt, ergibt sich aber aus der verschiedenen Eigensymmetrie, die das Doppelmolekül in den einzelnen Formen besitzt. Diese Eigensymmetrien leiten sich aus den Symmetriebedingungen ab, die die jeweiligen Raumgruppen der Modifikationen fordern.

In der Zelle der rhombischen Form benötigt man zur Unterbringung der vier Doppelmoleküle eine vierzählige Lage. Diese kommt in der Raumgruppe D_{2h}^9 mit den Koordinaten $xy0$ vor, sie fordert von dem Doppelmolekül, daß es in der Fläche (001) eine Symmetrieebene besitzt. Da an der zickzackförmigen Anordnung der CH_2 -Kette (vgl. S. 418) kein Zweifel besteht, müssen die Einzelmoleküle sich in dem in Fig. 18a gezeigten Schema zum Doppelmolekül zusammensetzen.

In der Raumgruppe C_{2h}^3 der monoklinen Form sind nur zwei Doppelmoleküle unterzubringen, sie erfordern also nur eine zweizählige Lage. Diese hat hierbei keinen Freiheitsgrad mehr und fordert von dem Doppelmolekül die Symmetrie C_{2h} , d. h. es muß eine zweizählige Achse senkrecht auf einer Symmetrieebene besitzen. Damit bleibt den Einzelmolekülen nur die Möglichkeit, ein Doppelmolekül derart zu bilden, wie es in dem Schema der Fig. 18b veranschaulicht ist.

Zur Demonstration des Unterschiedes der beiden Modifikationen sind weiterhin die Grundflächen ihrer Elementarzellen mit den Pro-

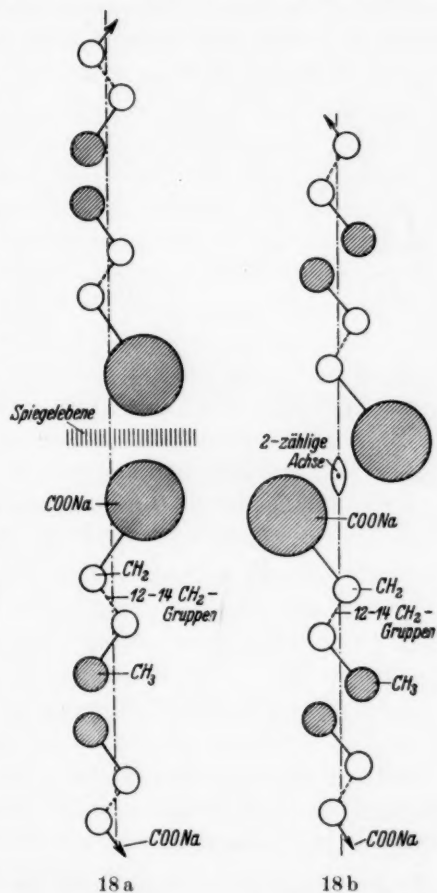


Fig. 18. Schematische Darstellung der Molekülstellung im Doppelmolekül. a) rhombische Form, b) monokline Form.

jektionen der Querschnitte ihrer Moleküle in den Fig. 19a und b schematisch dargestellt¹⁾.

Der Unterschied zwischen den beiden Modifikationen äußert sich nicht nur in dem verschiedenen gittermäßigen Einbau des Doppelmoleküls. Ein weiteres, sehr wesentliches unterscheidendes Merkmal ist die Verschiedenartigkeit der wechselseitigen Anordnung der Moleküle im „Doppelmolekül“. Dieses Doppelmolekül — als Gitterkomplex im Kristallgitter — scheint jedoch

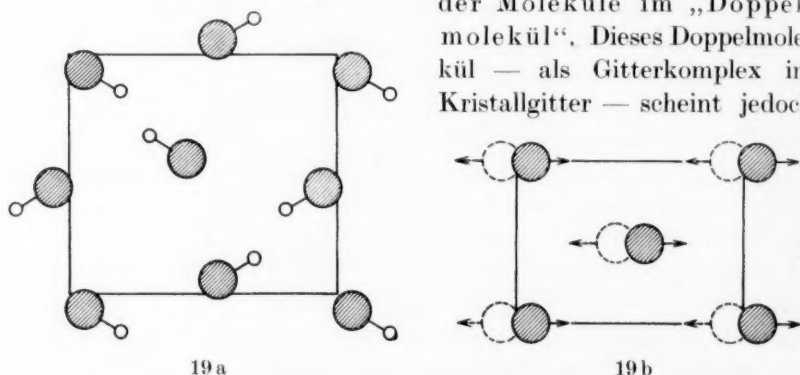





Fig. 19. Schematische Darstellung der Grundflächen der Elementarzellen.
a) rhombische Form, b) monokline Form.

Zu Fig. 19a.
 = schematische Projektion des Molekülquerschnittes.

Zu Fig. 19b.
 = COONa -Gruppen oberhalb der Papierebene.
 = COONa -Gruppen unterhalb der Papierebene.

(Zu Fig. 19b. Die Pfeile deuten die Richtung der CH_2 -Kette an.)

nicht nur formelle Vorteile in bezug auf die Betrachtungsweise zu bieten. Es kommt ihm allem Anschein nach eine besondere physikalische Bedeutung zu.

Beim Bau des Kristallgitters der Seifen sind zwei Arten der Gitterbindung, nämlich Ionenbindung und Bindung durch Molkohäsion (VAN DER WAALS-Kräfte), beteiligt. Ionenbindung liegt zweifelsohne innerhalb der Carboxylalkaligruppe vor; sie bestimmt ebenfalls die Attraktionskräfte, wenn Carboxylalkaligruppen im Gitter zusammenkommen. Die hier wirkenden Kräfte besitzen die beträchtliche Größe der polaren Bindungen. Die Molkohäsion, als zweite Art der Bindung,

¹⁾ Die Zeichnungen entsprechen nur den geforderten Symmetriebedingungen der Raumgruppen und sind nicht maßstäblich.

ist zwischen zwei Atomen erfahrungsgemäß geringer als die erste Art. Es ist sicher, daß die Festigkeit der Bindung der Natriumatome, die aneinanderstoßend das Doppelmolekül bilden, im Falle einer polar ausgeglichenen Bindung (β -Form, vgl. S. 423) größer ist, als die Festigkeit der seitlichen Bindung der nebeneinanderliegenden Moleküle. Daraus erklärt sich unter anderem die Beobachtung von THIESSEN und EHRLICH¹⁾, daß bei einer bestimmten Temperatur die Molekülketten in einer Kristallrichtung — in der ihres größten seitlichen Abstandes — Schwingungen ausführen, während die Länge der Doppelmoleküle unverändert bleibt. Darüber hinaus wurde jetzt beobachtet, daß bei 130° das *Na*-Stearat unter Beibehaltung seiner äußeren Gestalt optisch einachsigt wird, was auf eine noch höhere seitliche Beweglichkeit, wahrscheinlich auf Schwingungen in zwei Richtungen senkrecht zur langen Achse des Moleküls — vielleicht innerhalb eines definierten Rotationskörpers — zurückzuführen sein dürfte. Der amorphe Zustand wird aber erst bei 260° nach Durchlaufen des kristallinflüssigen erreicht. Wenn überhaupt, so kann also die Lösung der Bindung des Doppelmoleküls erst bei weit höheren Temperaturen erfolgen als die Aufhebung der seitlichen Bindungen, die offensichtlich erheblich leichter beeinflussbar sind. Es muß also im Gesamtverband der Moleküle im Kristall nach der Valenzbindung der Einzelatome die Bindung der Einzelmoleküle in den Doppelmolekülen der stabilen Form als die stärkste angesprochen werden.

Ob man tatsächlich von einer Molekülverbindung sprechen kann, bleibe dahingestellt, bis man weiß, ob die Doppelmoleküle auch außerhalb des Kristallverbandes existieren. Die kolloide Natur der Seifen in wässriger Lösung läßt diese Frage nicht ohne weiteres beantworten, da bisher nur kristalline Molekülaggregate von kolloiden Dimensionen näher charakterisiert werden konnten. Nach den Untersuchungen von JANDER und WEITENDORF²⁾ hat man aber gewisse Anhaltspunkte dafür, daß der Bildung eines Doppelmoleküls auch in wässriger Lösung eine besondere Bedeutung zukommt.

Die Fettsäuren kristallisieren wie die Seifen, indem zwei *COOH*-Endgruppen aneinanderstoßen³⁾. Bei ihnen hat BROUGHTON⁴⁾ in

¹⁾ THIESSEN, P. A. und EHRLICH, E., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453.

²⁾ JANDER, G. u. WEITENDORF, M., Z. angew. Chem. **47** (1934) 197. ³⁾ MÜLLER, A.,

Proc. Roy. Soc. London (A) **138** (1932) 51. PIPER, B. und GRINDLEY, B., Proc.

physic. Soc. **35** (1923) 269. BRILL und MEYER, K. H., Z. Kristallogr. **67** (1928) 570.

⁴⁾ BROUGHTON, H., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 367.

Hexadekanlösungen Assoziationen beobachtet, welche er durch das seitliche Zusammenlegen der langen Ketten erklärt. Wie weit dieses zutrifft, und ob nicht auch die Bildung einer Molekülverbindung in der beschriebenen Art dabei eine Rolle spielt, bleibt dahingestellt.

Jedenfalls ist es berechtigt, im Gitter der stabilen β -Form die beiden aneinanderstoßenden Moleküle als eine feste zusammengehörige Einheit — als Molekülverbindung — zu betrachten. Der wesentliche Unterschied der beiden verschiedenen stabilen Modifikationen würde darin bestehen, daß die Doppelmoleküle nach einem der

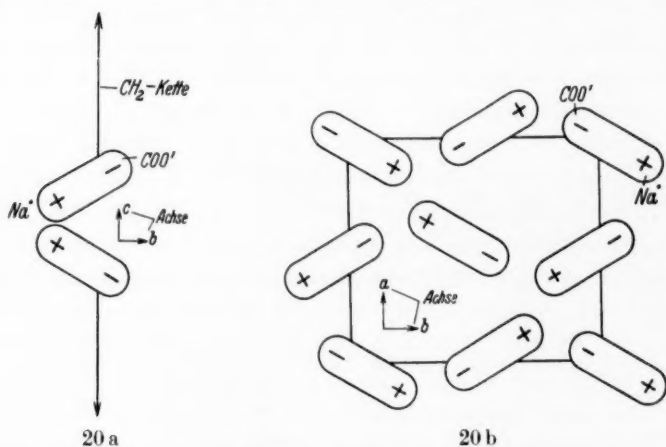


Fig. 20. Schematische Darstellung der polaren COONa -Gruppen, wie sie sich bei der rhombischen (a) Form im Doppelmolekül (a) und in der Grundfläche (b) gegenüberstehen.

cis-trans-Isomerie ähnlichen Prinzip gebaut sind, das man im Anklang an eine von HERTEL¹⁾ gefundene Art der Isomerie als „cis-trans-Assoziations-Isomerie“ bezeichnen könnte. Die Berechtigung dieser Analogiebezeichnung wird begründet durch die Leistungsfähigkeit dieser Auffassung für die Erklärung der Ursache des Auftretens der beiden Formen (siehe weiter unten) in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung. Im übrigen hat sie mit der wirklichen cis-trans-Isomerie nicht nur das Anschauliche gemein, sondern auch die energetischen Definitionen sind dem bekannten Falle durchaus analog.

¹⁾ HERTEL, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1559.

Die Ursachen des Vorliegens zweier verschieden stabiler Modifikationen der fettsauren Salze sowie ihrer Umwandlungen lassen sich nach dem vorher Mitgeteilten einheitlich erklären. Die Carboxylalkaligruppe stellt infolge der Ionenbindung zwischen dem Na -Atom und dem Fettsäurerest einen Dipol dar, in welchem das Na -Atom die positive und der Fettsäurerest als Gesamtheit negative Ladung trägt¹⁾. Bei der Moleküllage der α -Form müßten die Dipole nach dem Schema der Fig. 20a und b angeordnet sein, bei der β -Form einander in der in Fig. 21a und b gezeigten Weise gegenüberstehen.

Nach quantentheoretischen Erwägungen von LONDON über die Natur der Kohäsionskräfte besitzen der Polarisationsseffekt und der

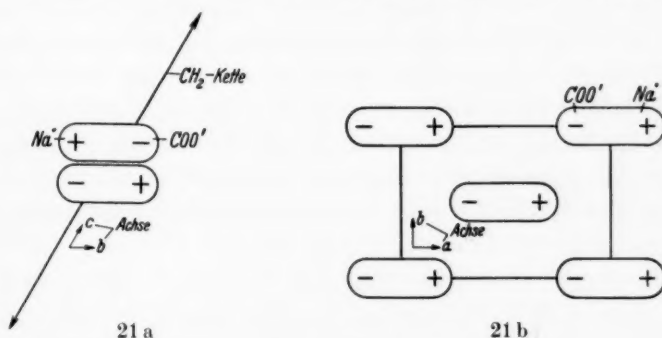


Fig. 21. Schematische Darstellung der polaren COONa -Gruppen, wie sie sich bei der monoklinen (β) Form im Doppelmolekül (a) und in der Grundfläche (b) gegenüberstehen.

Orientierungseffekt im allgemeinen nur die Größe von Korrekturgliedern; hier dürfte jedoch wegen der Unsymmetrie der Ladungsverteilungen im Molekül dem Orientierungseffekt ein beträchtlicher Einfluß zukommen. Die β -Form unterscheidet sich von der α -Form unter anderem durch die weniger dichte Packung der Moleküle in der Elementarzelle. Die Dipole der β -Form bewirken parallel der Grundfläche der Elementarzelle (Fig. 21 b) eine gewisse gegenseitige Anziehung. Diese ist aber viel geringer, als die bei der Symmetrie der β -Form senkrecht zur Grundfläche auftretende polare Bindung, die zur Entstehung eines völlig ausgeglichenen Quadrupols (Fig. 21 a) führt. Die β -Form zeigt also neben kräftiger seitlicher Bindung der Ketten durch Molkohäsion und Dipolwirkung sehr starke polare

¹⁾ Der negative Pol dürfte räumlich auf die COO^- -Gruppe beschränkt sein.

Bindung in Richtung der Ketten. Dieser Modifikation käme demnach wegen der energetischen Ausgeglichenheit der Lage der Moleküle eine außerordentliche Stabilität zu, die den beobachteten Tatsachen entspricht. Hiermit ist auch die Tendenz, diesen Zustand zu erreichen und beizubehalten, durchaus erklärt. Bei der α -Form gleichen sich die Dipole (dichte Packung der Moleküle in der Elementarzelle) parallel der Grundfläche (Fig. 20b) offenbar bereits soweit aus, daß die von der Symmetrie dieser Form geforderte gegenseitige Lage der Dipole (Fig. 20a) normal zur Grundfläche keine Abstoßung mehr bewirkt, sondern darüber hinaus in Richtung der Ketten eine schwache Anziehung durch VAN DER WAALS-Kräfte übrig läßt. Die α -Form zeigt also eine starke seitliche Bindung der Ketten durch Molkohäsion und Dipolwirkung, dagegen ist die Bindung in Richtung der Ketten schwach. Diesem Bilde entspricht der beobachtete instabile Zustand der α -Form.

Die Erklärung der Entstehungsmöglichkeiten, der Umwandlungstendenz, der Irreversibilität der Umwandlung¹⁾ ergibt sich nunmehr zwanglos aus der Erkenntnis der Stabilitätsverhältnisse auf elektrostatischer Grundlage.

Die tatsächliche Isolierung der instabilen α -Form hängt zusammen mit den Eigenschaften des Lösungsmittels (Äthylalkohol), aus dem diese Kristalle wuchsen (vgl. S. 399). Da der Äthylalkohol selbst ein beträchtliches Dipolmoment besitzt, kann bei den gelösten Molekülen eine Assoziation zwischen den Seifenmolekülen und den Alkoholmolekülen in der Weise erfolgen, daß der Alkoholdipol den Seifendipol blockiert. Bei der Kristallisation können sich die Seifenmoleküle nun nicht mehr gegenseitig zur trans-Form zusammenfinden, da die Möglichkeit zur Bildung eines dichten Quadrupols durch das Alkoholmolekül verbaut ist. Die Gitterbindung kommt trotzdem — wie bei langkettigen Paraffinen — durch die seitlichen Attraktionen der langen Ketten zustande und führt zur rhombischen Form²⁾. Gestützt wird diese Anschauung dadurch, daß aus einem

¹⁾ Eine Rückumwandlung müßte hiernach bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen vollkommen ausgeschlossen sein. Jedoch ist es denkbar, daß bei höheren Drucken und Temperaturen der Orientierungseffekt der Dipole zugunsten einer dichteren Anordnung der Moleküle überwunden werden kann; es könnte sich dann ein Gleichgewicht der beiden Formen ausbilden und auch eine Rückbildung der α -Form eintreten. ²⁾ Auch die Paraffine kristallisieren im rhombischen System wie die α -Form der Seifen!

Lösungsmittel mit nicht polaren Molekülen, wie Benzol, in welchem die Seife in sehr geringem Maße löslich ist, sich immer nur die β -Form abscheidet.

Die Ursache der Umwandlung wird in dem Augenblick verständlich, in welchem man sich den Mechanismus der Umwandlung klarmacht. Die β -Form kann aus der α -Form nur dadurch entstehen, daß sich die beiden Moleküle um ihre Längsachse verdrehen¹⁾. Die einzig denkbare Art von thermischen Schwingungen, die eine gegenseitige Verdrehung der Moleküle herbeiführen kann, sind Rotationsschwingungen der Moleküle um ihre lange Achse. Daß die kettenartigen Moleküle derartige Schwingungen ausführen können, ist bekannt²⁾; das geringe Drehmoment in bezug auf die lange Achse gibt ihnen die Möglichkeit dazu³⁾. Mit steigender Temperatur wachsen die Amplituden der Rotationsschwingungen, die Moleküle kommen damit in Lagen zunehmend stärkerer gegenseitiger Verdrehungen; denn die Schwingungsphasen können der Wahrscheinlichkeit nach nicht gleich sein. Bei einem bestimmten Grad der gegenseitigen Verdrehung kommen die Moleküle aber in die Lage, in die energieärmste Ordnung, den stabilen Zustand, einzuspringen. Hiermit erhält der Umwandlungspunkt der Modifikationen seine Bedeutung als der Temperaturpunkt, an welchem die gegenseitige Verdrehung rotierender Kettenmoleküle so groß wird, daß ihnen die Möglichkeit gegeben ist, in die stabile Lage überzuspringen.

Die zur Bildung der β -Form notwendige gegenseitige Verdrehung ist also von der Größe der Schwingungsamplituden der thermischen Rotationsschwingungen abhängig. Diese Amplituden sind in erster Linie von der Temperatur abhängig, sie werden aber auch von der seitlichen Anziehung der Molekülketten im Gitter — der Molkohäsion — beeinflusst. Je geringer die Molkohäsion ist, um so größer wird die Amplitude bei einer bestimmten Temperatur sein. Da nun die Molkohäsion offenbar durch die Kettenlänge der Moleküle bestimmt ist, sollte man erwarten, daß jene erforderliche Amplitude bei kürzeren Ketten bei einer niedrigeren Temperatur erreicht wird als bei längeren Ketten. Die Erfahrung bestätigt diese Auffassung in vollem

¹⁾ Eine andere Entstehungsmöglichkeit, wie z. B. die zweier Translationen sämtlicher Moleküle in zwei entgegengesetzten Richtungen, ist mit dem Gleichverteilungsprinzip der Energie nicht vereinbar. ²⁾ MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) 138 (1932) 514. BERNAL, R., Z. Kristallogr. 83 (1932) 153.

³⁾ PAULING, B., Physic. Rev. (II) 36 (1930) 430.

Umfange. Das einfachste Beispiel hierfür sind die Schmelzpunkte der homologen Reihen der Paraffine und Fettsäuren sowie die Wärmetönungen der genotypischen Umwandlungen¹⁾. Wegen der gleichen Gittertypen und der gleichen Gitterkonstanten für die seitlichen Abstände der Moleküle sollte man auch im vorliegenden Falle ein Symptatgehen der Kettenlänge mit der Temperatur der α - β -Umwandlung erwarten. In der Tat steigt die Umwandlungstemperatur fast genau proportional dem Betrage an, um den die Länge der Molekülketten wächst (siehe Tabelle 2).

Dieses Bild von dem Mechanismus der Umwandlung führt zu einer analogen Vorstellung, wie man sie sich vom Entstehen einer neuen Phase beim Schmelzpunkt machen kann; denn dem Geschwindigkeits-Verteilungsgesetz zufolge besitzen auch bereits unterhalb des Umwandlungspunktes einige Moleküle erhebliche Schwingungsamplituden, ähnlich der Auflockerung eines Gitters unterhalb des Schmelzpunktes (Platzwechselvorgänge). Würden diese Moleküle für sich allein bereits in die stabile Form überspringen, so müßte der Kristall sich nach einer entsprechend langen Zeit vollständig umwandeln. Die Geschwindigkeit der Umwandlung müßte definitionsgemäß der Anzahl der Moleküle mit der geforderten Amplitude proportional sein. Das würde aber bedeuten, daß die Umwandlung über ein Temperaturgebiet „verschmiert“ sein und von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig werden müßte. Jedoch ist unterhalb des Umwandlungspunktes nie eine Umwandlung beobachtet worden. Es muß demnach — völlig analog dem Schmelzen — ein bestimmter Mindestanteil der Moleküle gleichzeitig die für eine hinreichende Verdrehung notwendige Amplitude besitzen, damit das alte Gitter zusammenbrechen kann. Nur dadurch ist die Schärfe des Umwandlungspunktes zu erklären. Die Abhängigkeit der Umwandlung von der Anzahl der erregten Moleküle würde indes bedeuten, daß in dem Umwandlungspunkt ein Gleichgewicht erreicht wird. Da aber im vorliegenden Falle zwischen den beobachteten Modifikationen allem Anschein nach kein Gleichgewicht herrscht, bleibt nur noch die Möglichkeit, daß eine intermediäre flüssige Phase gebildet wird, die mit der β -Form ins Gleichgewicht kommen kann, und die sich sehr schnell in die stabile Form umwandelt. Wie diese Verhältnisse im einzelnen liegen, ist aus diesen Untersuchungen nicht zu ersehen;

¹⁾ THIESSEN, P. A. und v. KLENCK, J., Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 335.

möglicherweise könnten eingehende Röntgenuntersuchungen in dem Temperaturgebiet der Umwandlung eine Aufklärung bringen.

Nach den hier mitgeteilten Beobachtungen wird die Struktur der fettsauren Salze bei verschiedenen Temperaturen durch den Einfluß bedingt, den die Ionenbindung der polaren COONa -Endgruppe auf die Einordnung der Moleküle in das Gitter ausübt. Ob sich diese Ergebnisse auf die Beziehungen zwischen den Modifikationen der freien Fettsäuren anwenden lassen, läßt sich nicht ohne weiteres voraussagen. Nach F. DUPRÉ LA TOUR¹⁾ gehören beide Fettsäuremodifikationen dem monoklinen System an und enthalten beide vier Moleküle in der Elementarzelle; es liegen also andere kristallographische Verhältnisse vor als bei den Salzen. Es ist aber doch wahrscheinlich, daß auch bei den freien Fettsäuren die Ursache des Polymorphismus in der Polarität bestimmter Gruppen des Moleküls zu suchen ist, denn verschiedene Modifikationen traten nur dann bei den ähnlich gebauten langkettigen Körpern auf, wenn sie derartige polare Gruppen enthalten. Die Paraffine selbst bilden keine verschiedenen Formen, sie gehen bei hinreichender Temperatur nur in vollständige Rotation über²⁾. Die Alkohole rotieren auch noch vollständig³⁾; die Form, die sich beim Rotieren bildet und nach Aufhören der Rotation stabil bleibt, ist aber bereits eine andere als die ursprüngliche. Bei den Fettsäuren treten keine vollständigen Rotationen mehr auf; wohl aber existiert, genau wie bei den fettsauren Salzen, eine instabile Form, die durch Erhitzen in die stabile übergeführt werden kann. Wahrscheinlich ist es, daß auch bei den Fettsäuren zwei Arten von Doppelmolekülen auftreten, die in einem gleichen oder ähnlichen (cis-trans) Verhältnis stehen, wie es bei den Salzen der Fall ist. Es läßt sich dann z. B. die Gleichheit der Neigung der Molekülketten zur Basisebene der stabilen (trans-) Form von Fettsäure und fettsaurem Salz (β -Formen) verstehen. Die Fettsäuren brauchen aber wegen der anderen Größe des Dipolmomentes der Endgruppen und auch wegen ihrer gewiß verschiedenen räumlichen Anordnung keineswegs die gleichen kristallographischen Beziehungen der cis- zur trans-Form zu besitzen wie die Seifen.

Zusammengefaßt ergeben die Überlegungen über die Eigenschaften und Erscheinungen des Polymorphismus bei festen fettsauren

¹⁾ DUPRÉ LA TOUR, F., Ann. Physik 18 (1932) 199. ²⁾ MÜLLER, A., Proc. Roy. Soc. London (A) 138 (1932) 514. ³⁾ BERNAL, B., Z. Kristallogr. 83 (1932) 153.

Natriumsalzen folgendes Bild: Der Aufbau des Gitters wird durch das Zusammenwirken der beiden Bindungsarten — Molekül- und Ionenbindung — bedingt. Der stark polare Charakter der Ionenbindung der Endgruppen beeinflusst durch einen Orientierungseffekt die Kohäsion, die Stabilität und den Aufbau des Gitters. Die verschiedenen Formen sind dadurch bedingt, daß entweder die Molkohäsion allein, diese und der Orientierungseffekt zusammen oder der letztere allein den Zusammenhalt des räumlichen Gefüges bewirken. Im ersten Falle entspricht der Bindungszustand dem des Paraffingitters, er ist in der α -Form der Seife annähernd verwirklicht. Der zweite Zustand — durch das Zusammenwirken der beiden Effekte gleichzeitig der stabilste — entspricht in der β -Form der Seifen dem Fettsäuregitter. Der dritte Fall ist bei steigenden Temperaturen realisiert, wo oberhalb der genotypischen Umwandlung die Molkohäsion gegenüber dem Orientierungseffekt immer mehr zu vernachlässigen ist.

Na-Stearat, Klasse D_{2h} . Indizierungstabelle.

$$1/d^2 = 0'01545 h^2 + 0'0117 k^2 + 0'000375 l^2.$$

Intensität	Indizes	\sin^2 beob.	\sin^2 ber.
m.	0 0 2	0'00085	0'00088
st.	0 0 3	0'00199	0'00199
m.	0 0 4	0'00360	0'00358
st.	0 0 5	0'00553	0'00555
m.	0 0 7	0'0108	0'0108
schw.	0 0 8	0'0140	0'0142
schw.	009 bis (0019)	0'0184	0'0182
s.st.	0 2 0	0'0278	0'0278
schw.	0 2 3	0'0299	0'0298
m.	0 4 0	0'111	0'111
schw.	0 4 3	0'1213	0'1210
s.schw.	1 1 0	0'0159	0'0161
m.	1 2 0	0'0370	0'0370
schw.	1 3 0	0'0718	0'0718
s.schw.	1 4 0	0'1215	0'1212
s.schw.	1 5 0	0'0198	0'0190
s.schw.	1 2 3	0'0386	0'0388
s.schw.	1 2 5	0'0420	0'0424
s.st.	2 0 0	0'0365	0'0365
m.	2 0 3	0'0386	0'0386
schw.	2 0 5	0'0422	0'0421
s.schw.	2 0 7	0'0481	0'0478
s.st.	2 1 0	0'0474	0'0472
st.	2 2 0	0'0642	0'0643
st.	2 3 0	0'0985	0'0990
m.	2 4 0	0'1480	0'1472

Intensität	Indices	\sin^2 beob.	\sin^2 ber.
m.	2 1 3	0'0493	0'0492
schw.	2 1 5	0'0529	0'0528
s.schw.	2 1 7	0'0580	0'0582
schw.	2 2 3	0'0699	0'0693
s.schw.	2 2 5	0'0735	0'0730
m.	3 1 0	0'0829	0'0833
m.	3 2 0	0'107	0'110
s.schw.	3 2 3	0'109	0'112
s.s.schw.	3 2 5	0'117	0'116
m.	4 1 0	0'135	0'135
m.	4 2 0	0'176	0'175
schw.	4 3 0	0'202	0'208
schw.	2 3 3	0'1010	0'1008
schw.	2 3 5	0'1040	0'1044
s.schw.	2 3 7	0'1102	0'1099
s.schw.	2 3 9	0'1175	0'1169

Na-Stearat, Klasse C_{2h} . Indizierungstabelle.

$$1/d^2 = 0'0209 h^2 + 0'0360 k^2 + 0'00037 c^2 - 0'0029 hl.$$

Intensität	Indices	\sin^2 beob.	\sin^2 ber.
m.	0 0 2	0'00112	0'00111
st.	0 0 3	0'00246	0'00253
m.	0 0 4	0'00383	0'00379
st.	0 0 5	0'00696	0'00698
schw.	0 0 6	0'0103	0'0100
m.	0 0 7	0'0130	0'0136
s.st.	2 0 0	0'0498	0'0495
st.	4 0 0	0'192	0'196
st.	0 2 0	0'0851	0'0853
m.	0 4 0	0'346	0'340
s.st.	1 1 0	0'0335	0'0336
schw.	3 1 0	0'131	0'134
schw.	2 0 3	0'0520	0'0522
	2 0 5		0'0957
s.schw.	2 0 6	0'0975	0'100
	0 2 3		0'880
schw.	0 2 4	0'888	0'897
m.	2 2 0	0'212	0'209

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie
und Elektrochemie. Mai 1936.

Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von der äussersten Verdünnung bis zur Sättigung.

V. Bariumchlorid.

Von

E. Schwartz und H. Coblans.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 5. 36.)

Unter Verwendung des von J. WÜST, E. LANGE und Mitarbeitern¹⁾ im hiesigen Institut entwickelten adiabatischen Calorimeters wurden die Lösungswärmen des $BaCl_2$ bei 25° C im Konzentrationsgebiet von 0.163 Mol $BaCl_2$ /100 Mol H_2O bis 3.219 Mol $BaCl_2$ /100 Mol H_2O bestimmt. Teils auf Grund dieser Messungen, teils unter Mitverwendung von Verdünnungswärmen von RICHARDS und DOLE²⁾ (Konzentrationsgebiet 2 bis 0.0312) bzw. LANGE und STREECK³⁾ (Konzentrationsgebiet 0.1796 bis 0.0001065) werden die Lösungs- und Verdünnungswärmen im Konzentrationsgebiet von 0 bis 3.219 angegeben. Die charakteristischen Wärmetönungen sind: erste Lösungswärme $L_0 = +3167 \pm 10$ cal/Mol $BaCl_2$, letzte Lösungswärme $L_s = +2497 \pm 10$ cal/Mol $BaCl_2$, ganze Lösungswärme $L_g = +2544 \pm 5$ cal/Mol $BaCl_2$ und erste Verdünnungswärme $\Phi_s = 1.5 \pm 0.2$ cal/Mol H_2O . Es wurden weiter die Wärmekapazitäten und spezifischen Wärmen im Konzentrationsgebiet von 0.33 bis 2.81 gemessen.

Der Verlauf der L_c -Kurve des $BaCl_2$ wird mit dem Verlauf der Kurven der Alkalihalogenide verglichen, welche Regelmässigkeiten in Abhängigkeit von dem Radius der beteiligten Ionen aufweisen. Es wird gezeigt, dass das diesbezügliche Verhalten des $BaCl_2$ am nächsten dem der Lithiumhalogenide steht.

Zeichenerklärung.

- g = Gewicht der Einzelportion in Gramm.
 c = Konzentration in Mol $BaCl_2$ /100 Mol H_2O .
 c_a, c_m, c_e = Anfangs-, mittlere, Endkonzentration.
 A_c, A'_c = Differentielle, intermediäre Lösungswärme in cal/Mol Salz bei der Konzentration c .
 L_c = Integrale Lösungswärme in cal/Mol Salz bei Lösung des Salzes in Wasser bis zur Konzentration c .
 $V_{c_e c_a}$ = Verdünnungswärme in cal/Mol Salz beim Verdünnen einer Lösung von der Konzentration c_a bis c_e .

¹⁾ WÜST, J. und LANGE, E., Z. physik. Chem. **116** (1925) 161. LANGE, E. und DÜRR, F., Z. physik. Chem. **121** (1926) 361. LANGE, E. und EICHLER, A., Z. physik. Chem. **129** (1927) 285. LANGE, E. und SCHWARTZ, E., Z. physik. Chem. **133** (1928) 129. LANGE, E. und ROUNSEFELL, E. O., Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 351.
²⁾ RICHARDS, TH. W. und DOLE, M., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 794. ³⁾ LANGE, E. und STREECK, H., Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 1.

I. Allgemeines.

1. Wahl und Vorbereitung des Salzes.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen von LANGE und Mitarbeitern sollte nach Neuauftellung der Apparatur zu deren Kontrolle ein leicht zu handhabendes Salz herangezogen werden. Als solches wurde $BaCl_2$ gewählt.

Bariumchlorid von de Haën „mit Garantieschein“, zweimal aus doppelt destilliertem Wasser umkristallisiert, zeigte in geschmolzenem trockenem Zustand (siehe unten) bei potentiometrischer Titration mit $AgNO_3$ ¹⁾ einen Mindergehalt an Chlor von 0.03 %. Das Salz wurde für die vorliegenden Messungen als genügend rein angesehen.

Nachdem durch längeres Trocknen bei 250° die Hauptmenge des Kristallwassers entfernt worden war, wurde das Salz in einem Platintiegel im getrockneten, mit Chlorwasserstoff beladenen Stickstoffstrom geschmolzen. Nach dem Erkalten im trockenen Stickstoff zeigte das Salz eine grobkristalline Struktur und löste sich beim Umstülpen des Tiegels leicht aus diesem heraus. Es wurde in einer Reibschale mit einem Pistill zu erbsengrossen Stücken zerdrückt und schnell in das Einwurfgefäss eingefüllt, worauf es nochmals im trockenen Stickstoffstrom etwa 1 Stunde auf 400° erwärmt wurde, um etwa oberflächlich aufgenommenes Wasser wieder zu entfernen²⁾.

$BaCl_2$ zeigt bei etwa 924° C, nur 35° unterhalb des Schmelzpunktes, einen Umwandlungspunkt. Bei dieser relativ hohen Umwandlungstemperatur ist es unwahrscheinlich, dass beim Abkühlen unterhalb des Umwandlungspunktes, zumal wenn es langsam erfolgt, etwas von der instabilen Modifikation zurückbleibt. Tatsächlich ergab sich kein Unterschied in der Lösungswärme, ob man die Schmelze ausserhalb des elektrischen Ofens schnell abkühlte, oder im Ofen langsam erstarren liess.

Das verwendete Salz zeigte mit Kresolrot keine alkalische Reaktion.

2. Salzeinwurf.

Da den Kristallbrocken loses Kristallpulver anhaftete, wurde die folgende Art des Salzeinwurfes gewählt. Ein Wägeröhrchen A (vgl. Fig. 1, in der es auf dem Kopf steht) hatte oberhalb des Schliffes *Sch* ein kleines Ansatzrohr S, dessen Rand mit einem Glaswulst

¹⁾ LANGE, E. und SCHWARTZ, E., Z. Elektrochem. **32** (1926) 240.

²⁾ HÖNIGSCHMID, O. und SACHTLEBEN, R., Z. anorg. allg. Chem. **178** (1929) 1.

versehen war. Nachdem das K lbchen mit dem Salz gewogen worden war, wobei es mit einer auf dem Schliff *Sch* aufsitzenden Schliffkappe verschlossen war, wurde diese entfernt, auf den Glaswulst schnell eine runde Zinnplatte *Sn* und auf diese ein rundes Stück Zinnfolie *F* gelegt, das über die Zinnplatte etwa 3 mm herausragte. Der überstehende Teil der Zinnfolie wurde mit den Fingern nach unten umgelegt und an die Wandung des Ansatzr hrchens angepresst. Nunmehr konnte das K lbchen wieder mit der Schliffkappe verschlossen

werden und in den Hilfsthermostaten zur Angleichung an 25  gebracht werden.

Das Einwerfen geschah in der Weise, dass nach Entfernung der Schliffkappe das lange Ansatzrohr in die Einwurfs ffnung des Calorimeterdeckels hineingesteckt wurde, wie es Fig. 1 andeutet, und mit Hilfe eines drehbaren Metallhakens *H* das Verschlussk ppchen aus Zinn von dem Einwurfskolben heruntergeschoben wurde, wobei das Käppchen, sowie das Salz in die Lösung fielen. Ein Verspritzen von Lösung konnte dadurch weitgehend vermieden werden, dass die Öffnung des Einwurfr hrchens bis dicht

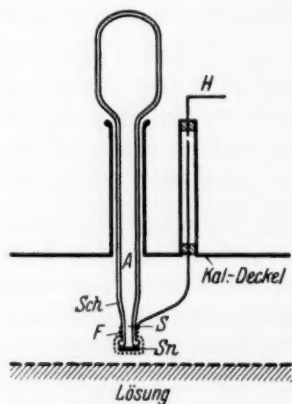


Fig. 1. Einwurfvorrichtung.

an die Oberfläche der Lösung reichte. Die Zinnplatte hatte den Zweck, die seitlich aufgebogene Zinnfolie so zu beschweren, dass sie auf den Boden des Calorimetergef sses heruntersinken konnte.

Nachdem diese Einwurfsart bei einer Versuchsreihe angewandt worden war, konnte, ebenso wie in Vorversuchen, in der Lösung mit Schwefelwasserstoff keine F llung von Zinnsulfid festgestellt werden.

II. Resultate der Messungen.

1. Direkt gemessene Lösungswärmen.

Es wurden zwei unabhängige Messreihen durch unmittelbaren portionsweisen Einwurf von $BaCl_2$ durchgeführt, die bis zu einer Endkonzentration von 2,8 Mol $BaCl_2$ /100 Mol H_2O führten. Damit die gemessenen Lösungswärmen sich nicht zu weit von der wahren differentiellen Lösungswärme entfernen, durften nicht zu grosse Einzelportionen benutzt werden; andererseits durften diese wegen der verhältnismässig kleinen Lösungswärme des $BaCl_2$ nicht zu klein

sein. Sie wurden so gewählt, dass die Temperaturerhöhung im Calorimeter ungefähr 0.5° betrug. Bei der gegebenen Ablesegenauigkeit des Thermometers von 0.001° bedingte dies einen Fehler in den Einzelmessungen von etwa 0.2% . Nach jeder Wärmetönung wurde der Wasserwert durch Zufuhr elektrischer Energie mit Hilfe des von E. LANGE und E. SCHWARTZ (loc. cit.) beschriebenen Glaskapillarheizers zweimal bestimmt. Das Ein- und Ausschalten des Heizstromes geschah jeweils in Zeitintervallen von ganzen Sekunden mit Hilfe einer Einschaltvorrichtung, die der bei E. LANGE und E. O. ROUNSEFELL (loc. cit.) beschriebenen ähnlich war, und die durch die von der Normaluhr des Instituts kommenden sekundlichen Stromstöße über ein Zwischenrelais betätigt wurde.

Die einzelnen Messpunkte sind in Fig. 2 eingezeichnet (erste Messreihe \bullet , zweite Messreihe \circ). Durch die experimentellen Punkte der intermediären Lösungswärmen wurde die Kurve der differentiellen Lösungswärmen unmittelbar hindurchgelegt. Die Abweichung der Einzelwerte der beiden Messreihen von dieser gemeinsamen Kurve beträgt im allgemeinen nicht mehr als 0.1% . Die aus den intermediären Wärmetönungen (A') errechneten integralen Lösungswärmen (L) sind ebenfalls in Fig. 2 eingetragen. Die Lösungswärmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Direkt gemessene Lösungswärmen des $BaCl_2$.
(Mol.-Gew. = 208.27; $t = 25.00^\circ \text{C.}$)

g	Wasserwert cal/Grad	Temperaturdifferenz korr.	Wärmetönung cal	c_m	A'_c	c_e	L_c
1. Wassermenge: 299.23 g.							
11.2515	316.1	+ 0.4567	+ 144.36	0.1632	+ 2672	0.3263	+ 2672
17.1671	311.9	0.6716	209.47	0.5753	2541	0.8243	2593
14.4185	309.4	0.5640	174.50	1.0334	2520	1.2424	2569
9.8890	308.0	0.3905	120.27	1.3859	2533	1.5293	2562
9.9672	306.9	0.3960	121.53	1.6739	2540	1.8184	2559
18.0235	305.8	0.7190	219.87	2.0798	2541	2.3411	2555
15.9152	304.5	0.6340	193.05	2.5719	2526	2.8027	2550
2. Wassermenge: 298.27 g.							
19.5088	314.4	+ 0.7720	+ 242.72	0.2800	+ 2618	0.5600	+ 2618
11.5810	311.4	0.4525	140.91	0.7279	2534	0.8958	2587
14.4032	308.9	0.5255	162.33	1.0902	2523	1.2845	2567
21.8447	306.4	0.8691	266.30	1.6013	2539	1.9180	2558
23.5932	305.7	0.9395	287.21	2.2601	2535	2.6022	2552

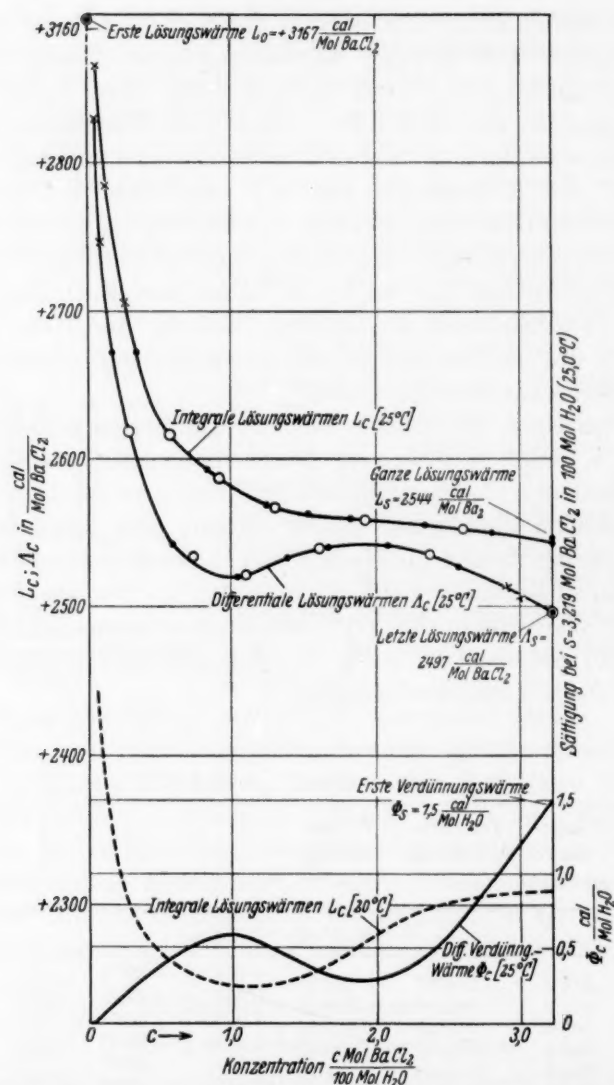


Fig. 2. Molare Lösungs- und Verdünnungswärmen von BaCl_2 , isotherm bei 25.00° C.

2. Ganze Lösungswärme und letzte Lösungswärme.

Zur Erlangung der ganzen Lösungswärme L_s wurden, ausgehend von gesättigter Lösung und reinem Wasser, zwei Verdünnungswärmen gemessen. Die Lösung wurde mit der bei J. WÜST und E. LANGE (loc. cit.) beschriebenen Vorrichtung bei 25.00° gesättigt. Die Kon-

zentrationsbestimmung geschah durch Eindampfen der Lösung und Wägung des bei 400° getrockneten Salzes. Es wurde der Wert $c_s = 3'219$ gefunden, in genügender Übereinstimmung mit dem Wert 3'222 von J. R. I. HEPBURN¹⁾. Die Verdünnungswärmen finden sich in Tabelle 2 und liefern unter Verwendung des entsprechenden aus Fig. 1 interpolierten Anschlusswertes L_{c_a} als Mittelwert für die ganze Lösungswärme den Wert $L_s = +2544$ cal/Mol.

Tabelle 2. Gemessene Verdünnungswärmen.

Ausgangssystem			c_e	Wärme- tönung cal	$V_{c_e c_a}$	L_{c_a} aus Fig. 1	L_s
gesättigte Lösung		Wasser					
g	c_a	g					
6'312	3'219	287'84	0'1791	+ 6'02	+ 198'6	+ 2745	+ 2546
8'833	3'219	286'17	0'2465	7'00	165 0	2708	2543

Im Mittel: $L_s = +2544$ cal/Mol.

Da die Kurve der integralen Lösungswärmen im Konzentrationsgebiet von $c = 2'8027$ bis zur Sättigung mit sehr geringer Neigung verläuft, war es nicht notwendig, zur Bestimmung von L_c -Werten in diesem Gebiet weitere Verdünnungswärmen zu messen; es konnten vielmehr jene mit genügender Genauigkeit aus der durch die beiden Messpunkte bei $c = 2'8027$ und $c = 3'219$ gelegten Kurve entnommen und aus ihnen die für die entsprechenden mittleren Konzentrationen geltenden intermediären Lösungswärmen nach der Beziehung

$$A'_c = L_c + c_m \frac{L_{c_a} - L_{c_e}}{c_a - c_e} \quad (1)$$

errechnet werden. Deren Extrapolation liefert alsdann die letzte Lösungswärme. Hierfür ergibt sich der Wert von $A_s = +2497$ cal/Mol [siehe dazu die Tabelle 4 und Fig. 2 (x)].

3. Lösungswärmen im Gebiet grosser Verdünnung und erste Lösungswärme.

Bei den Konzentrationen unterhalb $c = 0'3$ werden bei unmittelbarer Messung der Lösungswärmen die Fehler zu gross. Auch durch Messung von Verdünnungswärmen liess sich bei der verwendeten Apparatur eine brauchbare Genauigkeit nicht erzielen. Es liegen aber bereits Messungen von Verdünnungswärmen vor, die mit grosser Genauigkeit durchgeführt worden sind, und zwar einerseits von

¹⁾ HEPBURN, J. R. I., J. chem. Soc. London 1932, 557.

TH. W. RICHARDS und M. DOLE¹⁾ im Konzentrationsgebiet von 2 bis 0'0312 und andererseits von E. LANGE und H. STREECK²⁾ im Konzentrationsgebiet von 0'1796 bis 0'0001065.

Mit Hilfe der Messungen von RICHARDS und DOLE und des interpolierten Anschlusswertes bei $c=2$ von $L_c = +2557$ cal/Mol lässt sich für $c=1$ und 0'5 ein Vergleich mit unseren integralen Lösungswärmen durchführen. Wie Tabelle 3 zeigt, stimmen die nach RICHARDS und DOLE errechneten L_c -Werte mit den direkt gemessenen innerhalb der Fehlergrenze gut überein, so dass diese Verdünnungswärmen auch für die Berechnung der L_c -Werte in Tabelle 3 im Gebiete grosser Verdünnung verwendet wurden. Drei dieser Werte (x) sind in Fig. 2 eingezeichnet.

Tabelle 3. Aus Verdünnungswärmen berechnete L_c -Werte.

$c_a - c_e$	$V_{c_e c_a}$ $= L_{c_e} - L_{c_a}$	L_{c_e}		Δ in Prozent
		RICHARDS u. DOLE	S. u. C.	
2'0-2'0	—	$L_{c_a} = +2557$	+ 2557	0
2'0-1'0	+ 21'7	2579	2580	- 0'04
2'0-0'5	75'5	2633	2630	+ 0'11
2'0-0'25	148'6	2706	—	—
2'0-0'125	228'3	2785	—	—
2'0-0'0625	305'9	2863	—	—
2'0-0'0313	374'3	2931	—	—
2'0-0'0156	436'2	2993	—	—
0'0181-0'0181	—	$L_{c_a} = +2975$	E. LANGE u. H. STREECK, loc. cit.	
0'0181-0'00018	+ 170	3145		
0'0181-0	192	$L_0 = +3167$		

Die Werte von LANGE und STREECK stimmen mit denen von RICHARDS und DOLE, soweit sie im gleichen Konzentrationsgebiet liegen, ebenfalls gut überein. Zwei dieser Werte sind zur Berechnung der L_c -Werte im Gebiete äusserster Verdünnung in Tabelle 3 verwendet worden. Unter Zugrundelegung einer wahrscheinlichsten Grenzneigung der Kurve der integralen Verdünnungswärmen berechnen LANGE und STREECK die Verdünnungswärmen V_c , die man erhält, wenn man von einer bestimmten Konzentration c bis ins Unendliche verdünnt. Unter Benutzung eines solchen V_c -Wertes für die Konzentration $c=0'0181$ und des zu dieser Konzentration gehörigen L -Wertes $=2975$ cal/Mol ergibt sich die erste Lösungswärme zu $L_0 = +3167$ cal/Mol.

¹⁾ RICHARDS, TH. W. und DOLE, M., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 794.

²⁾ LANGE, E. und STREECK, H., Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 1.

Aus den so erhaltenen L_c -Werten wurden die für die entsprechenden mittleren Konzentrationen geltenden Δ_c -Werte nach der Beziehung (1) berechnet. Sie sind in die Tabelle 4 aufgenommen und zwei Werte davon (x) in Fig. 2 eingetragen.

 Tabelle 4. Berechnete Δ_c -Werte.

c_a	c_e	$c_a - c_e$	$\frac{L_{c_e} - L_{c_a}}{= V_{c_e c_a}}$	c_m	L_c	Δ_c
3'219	2'803	0'416	+ 5'9	3'011	+ 2549'9	+ 2507
3'219	2'602	0'617	8'1	2'911	2552'1	2514
0'125	0'0625	0'0625	77'6	0'0938	2864'2	2746
0'0625	0'0313	0'0313	68'4	0'0469	2932'6	2829
0'0313	0'0156	0'0156	61'9	0'0234	2994'5	2900

4. Wärmekapazitäten und spezifische Wärmen.

Aus den experimentell gemessenen Wasserwerten im Temperaturbereich von 25'00° bis 25'5° C wurden, unter Berücksichtigung der Abhängigkeit des Wasserwertes des Calorimetersystems von der Menge der Füllung sowie der Wärmekapazitäten der Zinnverschlüsse, die Wärmekapazitäten der Lösungen, bezogen auf 100 Mol Wasser, sowie

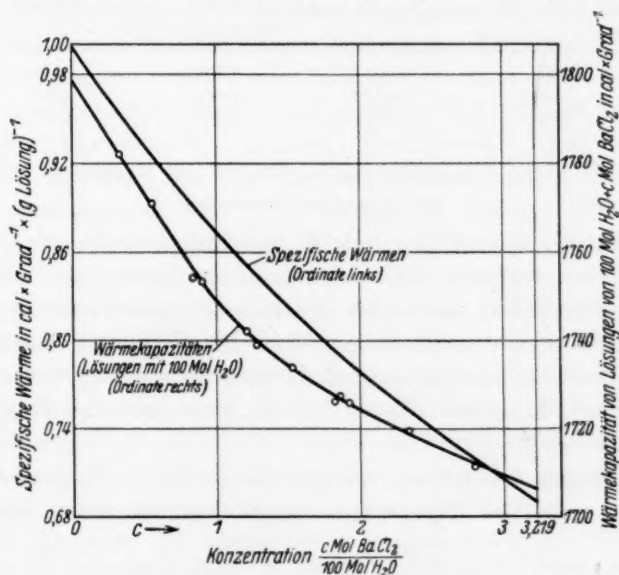


Fig. 3. Wärmekapazitäten und spezifische Wärmen wässriger $BaCl_2$ -Lösungen bei 25° C¹⁾.

¹⁾ Vgl. die Bemerkung zur Tabelle 5.

die spezifischen Wärmen berechnet. Diese Werte sind in Fig. 3 dargestellt und für runde Konzentrationen in Tabelle 6 angegeben.

In der Literatur liegen neuere genaue Messungen der spezifischen Wärmen vor von TH. W. RICHARDS und M. DOLE¹⁾. Sie wurden erhalten aus der Messung der spezifischen Wärme bei einer bestimmten Konzentration und Berechnung für die übrigen Konzentrationen aus gemessenen Verdünnungswärmen nach dem Satz von KIRCHHOFF, wobei die Voraussetzung gemacht wird, dass der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme der Salzlösung annähernd gleich dem des reinen Wassers ist. Die auf Wasser von 25° bezogenen Werte wurden zum Vergleich in Tabelle 5 auf Wasser von 15° umgerechnet. Die Abweichungen zwischen den Werten von RICHARDS und DOLE einerseits und den unsrigen andererseits liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 5.
Vergleich von spezifischen Wärmen ($t = 25^\circ$).

Konzentration c	Spezifische Wärmen		Δ in Prozent
	RICHARDS u. DOLE	S. u. C. (interpoliert) ²⁾	
0.50	0.9291	0.930 ₂	+ 0.12
1.00	0.8706	0.871 ₀	— 0.05
2.00	0.7775	0.777 ₈	0.0

5. Zusammenstellung der Werte und Vergleich mit früheren Messungen.

In Tabelle 6 sind für runde Konzentrationen die aus der Fig. 2 interpolierten Lösungs- und Verdünnungswärmen und deren Temperaturkoeffizienten, sowie die Wärmekapazitäten und spezifischen Wärmen der Salzlösungen angegeben. Die Temperaturkoeffizienten der differentiellen und integralen Lösungswärmen wurden errechnet unter Verwendung des Wertes für die Molwärme des festen $BaCl_2$ von 17.96 cal/Mol · Grad³⁾.

Messungen von Lösungswärmen des $BaCl_2$ mit Angabe der Konzentration und der Temperatur liegen vor von einer Reihe von

¹⁾ RICHARDS, TH. W. und DOLE, M., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 794.

²⁾ Diese Werte sind gemessen zwischen 25.0° und 25.5°; sie gelten also streng bei 25.25°. Die Abweichung gegen die Werte bei 25° liegt aber innerhalb der Fehlergrenze (siehe RICHARDS und DOLE, loc. cit.). ³⁾ SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 430.

Tabelle 6. Interpolierte Lösungs- und Verdünnungswärmen von $BaCl_2$ bei 25.0° mit zugehörigen Temperaturkoeffizienten sowie Wärmekapazitäten und spezifische Wärmen der Lösungen.

c	Integrale Lösungswärme		Differentiale Lösungswärme		Differentiale Verdünnungswärme		Wärmekapazität der Lösung bezog. auf 100 Mol H_2O	Spezifische Wärmen
	L_c cal/Mol	$\frac{dL_c}{dT}$	A_c cal/Mol	$\frac{dA_c}{dT}$	ϕ_c cal/Mol H_2O	$\frac{d\phi_c}{dT}$		
0	$L_0 = +3167$		$I_0 = +3167$		$\phi_0 = 0$		1798.5	0.998 ₃
0.0313	2933		2876		+ [0.02]		1797	0.995 ₃
0.0625	2864		2802		[0.04]		1795	0.990 ₅
0.125	2787	+80.1)	2697		[0.11]		1792	0.981 ₁
0.25	2706	78.1)	2628		[0.2]		1786	0.963 ₉
0.50	2630	73.1)	2556		0.4		1773	0.930 ₇
1.00	2589	68.6.1)	2521	+56.6	0.6	+0.1	1749	0.871 ₅
1.5	2563	61.0	2537	42.1	0.4	0.2	1734	0.820 ₂
2.0	2557	55.2	2541	35.5	0.3	0.4	1724	0.778 ₉
2.5	2552	50.8	2529	32.7	0.6	0.5	1716	0.740 ₀
3.0	2547	47.7	2508	32.0	1.2	0.5	1709	0.704 ₂
$c_s = 3.219$	$L_s = +2544$	46.6	$I_s = +2497$	31.8	$\phi_s = 1.5$	0.5	1706	0.690 ₀

Autoren. Bei der Messung der Lösungswärme des $BaCl_2$ ist mit einer Anzahl Fehlerquellen zu rechnen, die es verständlich erscheinen lassen, dass eine Übereinstimmung mit älteren Messungen, bei denen diese nicht beachtet worden sind, kaum zu erwarten ist. Die Wärmelösung der Reaktion $BaCl_2 + H_2O = BaCl_2 \cdot H_2O$ beträgt nach Messungen von SCHOTTKY²⁾ +3.6 kcal. Das bedeutet, dass ein Gehalt des Salzes von etwa 0.1 Gewichtsproz. Wasser bereits einen Fehler in der Lösungswärme von 1.5% verursacht. Hierauf führen wir es zurück, dass es uns nicht möglich war, mit Präparaten, die wir im Stickstoffstrom getrocknet hatten, innerhalb der angegebenen Fehler reproduzierbare Resultate zu bekommen. Dies gelang erst, nachdem das Salz in der angegebenen Weise geschmolzen worden war. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass das Salz nicht alkalisch wird, denn ein Gehalt von 0.1% $Ba(OH)_2$ bedeutet einen Fehler in der Lösungswärme von etwa 0.6%. Ausserdem ist die Angabe der Mess-temperatur nötig. Eine Änderung der Temperatur um 1° ruft eine Änderung in der Lösungswärme von etwa 3% hervor.

Rechnet man die vorliegenden Angaben auf die Temperatur von 25° um, so findet man die folgenden Werte:

1) Diese Temperaturkoeffizienten sind berechnet unter Benutzung der Verdünnungswärmen von RICHARDS und DOLE bei 20° und 25° und gelten bei 22.5° .

2) SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. 64 (1908) 430.

THOMSEN¹⁾ (1877). . . $L_c = 2763$ cal/Mol bei $c = 0.25$ ($t = 16^\circ \text{C}$; $L_c = 2070$ cal/Mol)
 SCHOTTKY²⁾ (1908). . . $L_c = 2646$ cal/Mol bei $c = 0.25$ ($t = 17^\circ \text{C}$; $L_c = 2022$ cal/Mol)
 BERTHELOT³⁾ (1883). . . $L_c = 2711$ cal/Mol bei $c = 0.5$ ($t = 18^\circ \text{C}$; $L_c = 2200$ cal/Mol).

Unsere Messungen ergaben bei einer Konzentration von 0.25 den Wert $L_c = 2706$ cal/Mol und bei einer Konzentration von 0.5 den Wert $L_c = 2630$ cal/Mol. Die älteren Werte von BERTHELOT und THOMSEN liegen höher, der neuere Wert von SCHOTTKY niedriger als der hier gefundene. Ausserdem liegen noch neuere Messungen bei $t = 0^\circ \text{C}$ von L. LEHTONEN⁴⁾ vor, die nicht sehr genau sein dürften. Auch ist der Temperaturunterschied gegen unsere Messungen zu gross, um eine Umrechnung auf 25° vornehmen zu können.

6. Diskussion der Resultate.

Vergleicht man die Kurven der Lösungswärmen des BaCl_2 mit denjenigen der näher untersuchten Alkalihalogenide (LiCl , LiBr , NaCl , NaBr , NaJ , KF , KCl , KBr und KJ), so fällt in dem Verlauf der A_c - c -Kurve das Minimum bei etwa $c = 1.0$ Mol BaCl_2 /100 Mol H_2O und das Maximum bei $c = 1.9$ auf, die sich in den A_c -Werten allerdings nur um 22 cal unterscheiden. Die A_c - c -Kurven der Alkalihalogenide zeigen jedoch kein prinzipiell anderes Verhalten. Auch bei diesen kann man als allgemeinen Charakter feststellen, dass die A_c -Werte mit steigender Konzentration zuerst stark abfallen ($-\Delta A_c/\Delta \sqrt{c} = \sim 370$), was den von der DEBYE-HÜCKELschen Theorie für kleine Konzentrationen geforderten positiven Verdünnungswärmen entspricht, ein Minimum durchlaufen, dann ein Maximum, um wieder abzufallen. Doch sind die einzelnen Teile der Kurve bei den verschiedenen Salzen verschieden stark ausgeprägt. Um das Verhalten der A_c -Werte mit Änderung der Konzentration im Zusammenhang überblicken zu können, sind in Fig. 4 die Neigungen der A_c - \sqrt{c} -Kurven, $-\Delta A_c/\Delta \sqrt{c}$ gegen \sqrt{c} , aufgetragen. Die Darstellung mit \sqrt{c} -Koordinaten wurde aus dem Grunde gewählt, weil nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie diese Neigungen für \sqrt{c} gegen Null einem endlichen Grenzwert zustreben.

Es gilt für $c \rightarrow 0$:

$$-\frac{dA_c}{d\sqrt{c}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{dV_c}{d\sqrt{c}}. \quad (2)$$

¹⁾ THOMSEN, J., J. prakt. Chem. **16** (1877) 109. ²⁾ SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 430. ³⁾ BERTHELOT, M. und LOSVAY, Ann. Chim. Physique (5) **29** (1883) 303. ⁴⁾ LEHTONEN, L., Soc. Fenn. Comm. **1**, Heft 13 (1922 bis 1923) 1 bis 9.

Diese Gleichung folgt aus den z. B. bei E. LANGE¹⁾ angegebenen Beziehungen zwischen den Grössen Δ_c , L_c , V_c und c unter Benutzung des Grenzesetzes

$$V_c = k \cdot \sqrt{c}.$$

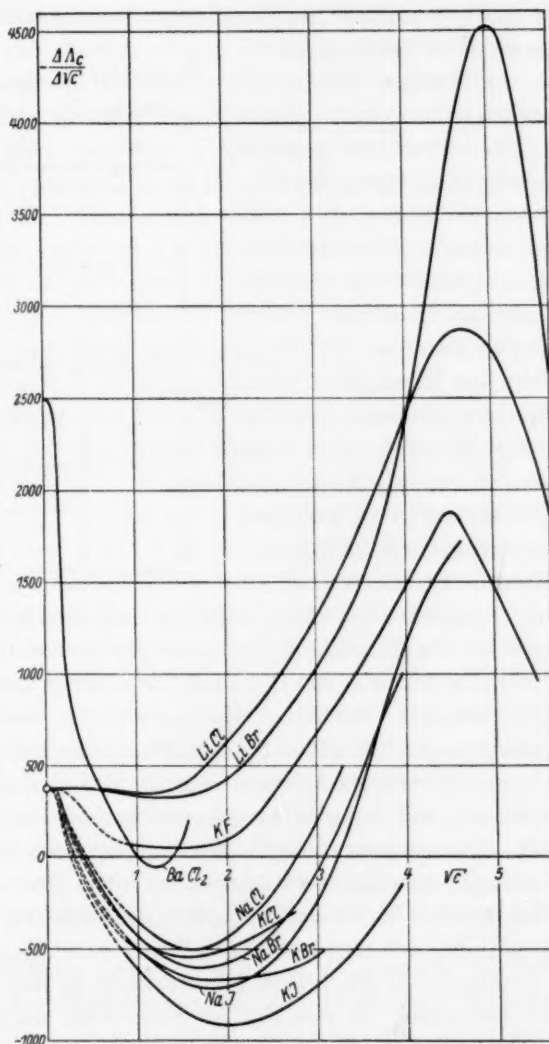


Fig. 4. $-\Delta \Delta_c / \sqrt{c}$ -Kurven der Alkalihalogenide und des $BaCl_2$ bei 25° C.

¹⁾ LANGE, E., Habilitationsschrift. München 1927. (Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie, Bd. 19, Heft 6.)

Für den Grenzwert $dV_c/d\sqrt{c}$ bezüglich der Alkalihalogenide wurde ein Mittelwert von 247, der den Messungen von E. LANGE und Mitarbeitern entnommen wurde¹⁾, bezüglich des $BaCl_2$ die von E. LANGE und H. STREECK²⁾ angegebene wahrscheinlichste Grenzneigung der V_c -Werte des $BaCl_2$ von 1666 in Gleichung (2) eingesetzt. Die im Gebiete grösserer Verdünnung gestrichelten Teile der Kurven sollen den Verlauf nur schematisch wiedergeben.

Bei den Na- und K-Halogeniden liegen (vgl. Tabelle 7) die ersten Schnittpunkte mit der \sqrt{c} -Achse, d. h. die Minima der Δ_c -Kurven, soweit diese gemessen sind, unterhalb von $c = 0.17$; und zwar liegt das Minimum, wenn man Salze mit gleichem Ion betrachtet, bei um so höheren Konzentrationen, je kleiner der Radius r des (nicht hydratisierten) variablen Ions ist. Das folgt aus den Messungen der V_c -Werte von E. LANGE und Mitarbeitern⁴⁾. Dagegen liegt in Fig. 4 der zweite Schnittpunkt mit der \sqrt{c} -Achse, der dem Maximum

der Δ_c -Kurve entspricht, bei um so niedrigeren Konzentrationen, je kleiner der r -Wert des variablen Ions ist. Dieses Maximum ist allerdings bei der Temperatur von 25°C (ausser beim $BaCl_2$) nur bei den Na-Halogeniden realisiert. Bei den K-Halogeniden ist die Löslichkeit dafür nicht gross genug. Um aber die K-Salze in die Diskussion der Abstufung mit einbeziehen zu können, wurden die $\Delta\Delta_c/\Delta c$ -Kurven bis zum Schnittpunkt mit der c -Achse extrapoliert, was im Gegensatz zu den $\Delta\Delta_c/\Delta\sqrt{c}$ -Kurven mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit möglich ist. Die erwähnten Abstufungen in der Lage der Minima und Maxima der Δ_c -Kurven bedeuten nun, dass mit Verminderung der r -Werte sich die c -Werte von Δ_{\min} und Δ_{\max} immer mehr annähern, bis die beiden Extremwerte in den Fall eines Wendepunktes übergehen. In der Tat ist dieser Fall bei den unter-

Tabelle 7³⁾. c_{\min} - und c_{\max} -Werte der Δ_c -Kurve.

	Li	Na	K
F	—	—	W
Cl	W	— 8	0.164 [10.8]
Br	W	0.15 9.5	0.12 [14]
J	—	— 10.3	— [16.3]

¹⁾ Siehe z. B. Z. Elektrochem. **36** (1930) 772. ²⁾ LANGE, E. und STREECK, H., loc. cit. ³⁾ Die oberen Zahlen bedeuten c_{\min} , die unteren c_{\max} . Die eingeklammerten Werte sind extrapoliert. W = Wendepunkt. ⁴⁾ Vgl. z. B. die Zusammenstellung: Z. Elektrochem. **36** (1930) 772.

suchten Salzen mit dem kleinsten Kation *Li* bzw. dem kleinsten Anion *F* realisiert. Siehe dazu Tabelle 7 und die *LiCl*-, *LiBr*- und *KF*-Kurve in Fig. 4. Im übrigen reihen sich diese Salze auch insofern in die Regelmässigkeiten der übrigen Alkalihalogenide ein, als beim Vergleich von Salzen mit einem gemeinsamen Ion das Minimum in Fig. 4 allgemein um so tiefer liegt, je grösser das variable Ion ist.

Die Lage der Kurven in Fig. 4 in bezug auf die $\Delta A_c / \Delta \sqrt{c}$ -Achse muss nun beträchtlich von der Temperatur abhängig sein. Im Falle des *BaCl*₂ kann man dies in der Fig. 2 aus dem Vergleich der zwei für 25° und 20° gültigen *L*_c-Kurven schliessen. Letztere wurde aus der 25°-Kurve im Gebiet zwischen *c* = 2 bis zur Sättigung mit Hilfe der zugehörigen Temperaturkoeffizienten, in den verdünnteren Lösungen aus den bei 20° gemessenen Verdünnungswärmen von RICHARDS und DOLE (loc. cit.) berechnet. Wie ersichtlich, muss bei 20° das Minimum und das Maximum in der *A*_c-*c*-Kurve wesentlich stärker ausgeprägt sein, d. h. in Fig. 4 würde die *BaCl*₂-Kurve bei 20° wesentlich tiefer liegen als bei 25°. Es wird daher schon bei Temperaturen wenig über 25° der Verlauf der *A*_c-*c*-Kurve des *BaCl*₂ analog dem der *Li*-Halogenide sein. Umgekehrt gewinnt bei -25° C die *A*_c-*c*-Kurve des *LiCl*, die von E. LANGE und F. DÜRR (loc. cit., Fig. 2) aus den *L*_c-Werten bei +25° und den zugehörigen Temperaturkoeffizienten berechnet wurde, hinsichtlich des Verlaufes in der Gegend der Extremwerte eine grosse Ähnlichkeit mit der des *BaCl*₂.

Es ist bemerkenswert, dass das *BaCl*₂, obwohl es in bezug auf seine relativ geringe Löslichkeit viel näher etwa den Kaliumhalogeniden als den äusserst hygroskopischen Lithiumhalogeniden steht, in seinem thermochemischen Verhalten in Lösung mehr den letzteren Salzen ähnelt. Das könnte damit zusammenhängen, dass in nicht sehr konzentrierten Lösungen, in welchen der Assoziation der Ionen noch keine ausschlaggebende Bedeutung zukommt, bei der elektrostatischen Feldwirkung die doppelte Ladung des *Ba*²⁺ sich ähnlich auswirkt wie der kleine Radius des *Li*⁺.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. FAJANS für das fördernde Interesse und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Apparaten. Der eine von uns (COBLANS) erlaubt sich, der Universität von Südafrika für die Gewährung eines „Croll Scholarship“ seinen ergebensten Dank auszusprechen.

Bücherschau.

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. NORD und R. WEIDENHAGEN. Bd. V. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936. XI und 378 S. Mit 16 Abb. 28.50 RM., Leinen 30.— RM.

Von den von NORD und WEIDENHAGEN seit 1932 herausgegebenen „Ergebnisse der Enzymforschung“ liegt jetzt der 5. Band vor. Er enthält 12 Abhandlungen: W. KUHN, Optische Spezifität von Enzymen; A. MCKENZIE, Asymmetrie-Synthesis; W. GRASSMANN und F. SCHNEIDER, Proteasen; H. HAEHN, Autolyse; S. J. FOLLEY und H. D. KAY, The Phosphatases; S. BELFANTI, A. CONTARDI und A. ERCOLI, Lecithasen; Z. J. KERTESZ, Pectic Enzymes; D. MÜLLER, Die Glykoseoxydase; H. SUTTER, Polyphenol-Oxydase; J. SMEDLEY-MACLEAN, The Biochemical Synthesis of Fat from Carbohydrate; R. EMERSON, A Review of Recent Investigations in the Field of Chlorophyll Photosynthesis; B. J. KRLJGSMA, Die nephelometrische Technik in der Enzymforschung. — Es sind also, ebenso wie in den früheren Bänden, wieder die verschiedenartigsten Gebiete zur Darstellung gekommen. Zwei Drittel der Beiträge stammen diesmal von ausländischen Forschern.

Das gesamte tierische und pflanzliche Leben beruht mit auf der Tätigkeit der Enzyme. Deshalb gibt es nicht viel physiologische Institute, in denen nicht direkt oder indirekt über diese lebendigen Katalysatoren gearbeitet wird und die Enzyme werden auch in zunehmendem Maße in das Arbeitsgebiet chemischer und physikalisch-chemischer Institute einbezogen. Leider ist die literarische Ausbeute dabei immer noch am größten, sehr umfassend und weit zerstreut. Das Erscheinen der „Ergebnisse“ ist daher zu begrüßen, in denen jährlich von Spezialforschern über ihr Arbeitsgebiet berichtet wird. So wird das Gewinnen und Behalten eines Überblicks über die Enzymforschung sehr erleichtert. Auch der 5. Band erfüllt alle in ihn gesetzten Erwartungen und kann daher warm empfohlen werden. Wie die Gesamtheit der bisher erschienenen Bände zeigt, ist die Gefahr einseitiger Darstellung durch die Auswahl der Verfasser in glücklicher Weise vermieden worden. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich; leider ist der Preis nicht gering.

K. Lohmann.

Druckfehlerberichtigung.

In der Abhandlung von LUDWIG RAMBERG,

„Reaktionsgefäße mit veränderlichem Rauminhalt“,

Z. physikal. Chem. (A) **176** (1936) 289 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 292, Zeile 3 von unten, muß es unter Z anstatt 0 richtig **20** heißen.

Autorenregister von Band 176.

- Atomgewichte 1936 388.
- Aufruf der VAN 'T HOFF-Stiftung 396.
- BEISCHER und WINKEL, Gerichtete Koagulation in Aerosolen 1.
- ERBACHER und PHILIPP, Trennung der radioaktiven Atome von den isotopen stabilen Atomen 169.
- FISCHER, Über die Reaktionskette bei der Wärmedenaturierung 260.
- HERMANS, Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten. Bemerkung zu einer Arbeit von ZOLTÁN SZABÓ 55.
- Noch einmal Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten 131.
- KARPATSCHOFF und STROMBERG, Kapillarelektische Erscheinungen in geschmolzenen Salzen 182.
- KAUKO und CARLBERG, Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen 11.
- und MANTERE, Beiträge zur Kenntnis der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure 187.
- KLIT und LANGSETH, Über die Darstellung von Deuteriobenzol 65.
- KNORR und SCHWARTZ, Über die katalytische Aktivität des Palladiums und die Überspannung des Wasserstoffs. Bemerkungen zu den Untersuchungen an Wasserstoffelektroden von VOLMER und WICK 161.
- KRITSCHESKY und KASARNOWSKY, Gemeinsame Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten unter Druck. II. Thermodynamische Berechnung der Löslichkeit von Stickstoff—Wasserstoff-Gemisch im Wasser unter Druck 48.
- und TOROTSCHESNIKOW, Thermodynamik des Flüssigkeitsdampfgleichgewichts im Stickstoff—Sauerstoff-System 338.
- LEPIN und STRACHOWA, Zur Frage nach der Reversibilität der Adsorption von gelösten Stoffen an aschefreier Kohle. (Vorläufige Mitteilung.) 303.
- MÜLLER, Zur Passivität des Chroms. IV. Das elektromotorische Verhalten des Chromamalgams 273.
- NEUMANN und TOHMFOR, Läßt sich der Dichteunterschied zwischen Meer- und Süßwasser durch fraktionierte Destillation der isotopischen Wassersorten erklären? 226.
- PLOTNIKOW, KUDRA und MEJENNY, Elektrochemische Untersuchung der Aluminium- und Kaliumbromide in Lösungsmittelgemischen 154.
- RAMBERG, Reaktionsgefäße mit veränderlichem Rauminhalt 289.
- REITZ, Über die Loslösung von Protonen und Deuteronen aus organischen Molekülen bei allgemeiner Basenkatalyse, untersucht an Hand der Bromierung des Nitromethans 363.
- RIIBER, Die Anwendung der Molekularrefraktion zur Bestimmung der Konstitution und der Konfiguration in der Zuckerchemie 358.
- SALZER und BONHOEFFER, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. IV 202.

- SAGORTSCHEW, Untersuchungen über die Zersetzung des Bariumoxalats nach der Emaniermethode 295.
- SCHMIDT, Die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoff-doppelbindungen in Kettenmolekülen in Lösung 237.
- SCHRÖER, Kinetik und Mechanismus der Reaktion zwischen Ferroion und salpetriger Säure bzw. Salpetersäure 20.
- SCHULZ, Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen in polymerhomologen Reihen hochmolekularer Stoffe. 141. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen 317.
- SCHWARTZ und COBLANS, Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von der äußersten Verdünnung bis zur Sättigung. V. Bariumchlorid 430.
- SCHWARZENBACH, Der Einfluß einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure 133.
- STERN und DEŽELIĆ, Zur Fluoreszenz der Porphyrine. III 347.
- und MOLWIG, Zur Fluoreszenz der Porphyrine. II 209.
- und WENDERLEIN, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. V 81.
- SZABÓ, Über die Ionenaktivitäten des *KCl* und *NaCl* 125.
- THIESSEN und STAUFF, Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren 397.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

- BOCKEMÜLLER, Organische Fluorverbindungen 390.
- Collected Scientific Papers of Sir William Bate Hardy 391.
- DÄNZER, Grundlagen der Quantenmechanik 233.
- DOCZEKAL, Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante 233.
- EDDINGTON, Die Naturwissenschaft auf neuen Bahnen 314.
- FAJANS-WÜST, Physikalisch-chemisches Praktikum. 2. Aufl. 160.
- FISCHER, Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung 391.
- FUES, Beugungsversuche mit Materiewellen. Einführung in die Quantenmechanik 229.
- HEISE, „Titanweiß“ 389.
- HEISENBERG, Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft 389.
- HOLLEMAN, Lehrbuch der organischen Chemie 315.
- KAUSCH, Flusssäure, Kieselflussäure und deren Metallsalze 390.
- KINTOFF, Schulversuche zur Chemie der Kampfstoffe 230.
- KOFLER, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie 230.
- KOHLRAUSCH, Praktische Physik zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik 234.
- Les Laboratoires du Bâtiment et des Travaux Publics 232.
- LIESEGANG, Kolloid-Fibel für Mediziner 316.
- MADLUNG, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers 389.
- NORD und WEIDENHAGEN, Ergebnisse der Enzymforschung 444.
- OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen 313.
- RAMDOHR, Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie 231.
- RICHTER-ANSCHÜTZ, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Band II, 2. Hälfte 229.
- ROSENDAHL, Motoren-Benzol 315.
- SCHÜLEIN, Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel 231.
- SIDGWICK, The Covalent Link in Chemistry 392.
- WINKLER, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium 231.

Sachregister zu Band 171–176.

Jahreszahlen.

1935: Band 171 bis 174. 1936: Band 175 bis 176.

Absorption siehe Lichtabsorption.

Acidität und Ionenladung. **176, 133.**

— Normalpotential. **172, 234, 237.**

— Potential als quantitatives Maß. **171, 1.**

Adsorption. Aufladungsadsorption an salzartigen Verbindungen. **171, 239.**

— C_2H_4 an Ni. **171, 421.**

— Geschwindigkeit der — von Gasen an porösen Adsorbentien. **174, 222.**

— H_2 und D_2 in Verbindung mit C_2H_4 -Hydrierung. **174, 1.**

— Isotherme. **171, 385.**

— O_2 an Kohle. **172, 77.**

— Physikalisch-chemische Analyse von adsorbiertem Eiweiß. **172, 321.**

— Reversibilität an aschefreier Kohle. **176, 303.**

— Temperaturgang der — von Elektrolyten an Kohle. **173, 129.**

— siehe Sorption.

Adsorptionswärme. O_2 an Kohle. **172, 77.**

— H_2 und D_2 an Ni. **175, 329.**

Aerosol. Gerichtete Koagulation. **176, 1.**

Aktive Zentren. Adsorption von C_2H_4 an — — des Ni. **171, 421.**

Aktivierung. Desaktivierung chemisch-aktivierter Oxalsäure. **172, 459.**

Aktivität siehe Ionen, katalytische.

Aldehyde. Siedepunkte der Lösungen in HF. **173, 115.**

Alkalichloride. Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung in flüssigem NH_3 . **174, 135.**

Alkalien. Photoelektrometrische Bestimmung. **174, 291.**

Alkoholfehler der Indikatoren. **172, 245.**

Alkoholische Gärung im D_2O . **175, 257.**

Allotropie. Schwefel. **171, 399.**

Aluminiumbromid. Elektrochemische Untersuchungen in Lösungsmittelgemisch. **176, 154.**

Aluminiumcarbid Al_4C_3 . **175, 127.**

Aluminiumcarbonitrid Al_5C_3N . **175, 127, 140.**

Aluminiumhydroxyd—Aluminiumoxyd. Untersuchung nach der Emaniermethode. **174, 49.**

Amalgam siehe Quecksilber.

Ameisensäure. Dissoziationskonstante in konzentrierter Salzlösung. **171, 257.**

Amin. Dissoziationskonstante des schwerlöslichen Tri-*n*-butylamins. **172, 389.**

Ammoniak. Einfluß auf Beweglichkeit des Cu-Ions. **171, 93.**

— Ammonolyse des Santonins im flüssigen. **171, 286.**

— Flüssiges als Lösungsmittel: Dampfdruckmessungen. **175, 438.**

- Ammoniak. Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung der Alkalichloride im flüssigen. 174, 135.
— Sorption und Diffusion in Analcim. 174, 401.
Ammoniumamalgam. Elektrochemisches Verhalten unter Druck. 173, 89.
Ammoniumbromid. Umwandlung bei -39° . 175, 359.
Ammoniumsalze. Katalyse der Ammonolyse des Santonins. 171, 286.
Ammonolyse. Santonin in flüssigem NH_3 . 171, 286.
Ammonosäuren. Katalyse der Ammonolyse des Santonins. 171, 286.
Analcim. Sorption und Diffusion von NH_3 . 174, 401.
Analyse siehe thermische, Spektral-.
Antimon. Elektrochemie der *Cd*-Legierungen. 173, 284.
Antipyrin. Dreistoffsystem mit Harnstoff—Urethan. 172, 33.
Assoziation. *Cd*-, *Zn*-, *Cu*-Halogenide in Lösung. 171, 353.
Atomgewichte 1936. 176, 388.
Aufladungsadsorption an salzartigen Verbindungen. 171, 239.
Azeotrope Gemische. 175, 203.
Äquivalenzpunkt der Säure—Basen-Titration. 172, 277.
Äthan. Geschwindigkeit der Sorption an aktiver Kohle. 173, 35.
Äthylen. Adsorption an *Ni*, katalytische Hydrierung. 171, 421.
— Adsorption von H_2 und D_2 und Äthylenhydrierung. 174, 1.

Bariumchlorid. Lösungs- und Verdünnungswäre von Null bis Sättigung. 176, 430.
Bariumhydroxyd. Thermische Dissoziation, dgl. der Hydrate. 171, 221, 229.
Bariumnitrat. Verteilung zwischen Lösung und Kristallen von $Sr(NO_3)_2$. 172, 300.
Bariumoxalat. Zersetzung verfolgt nach der Emaniermethode. 176, 295.
Bariumsulfat. Peptisierung von Sekundärteilchen unter Einfluß von *H*-, *Li*-, *Na*-, *K*-Ion. 175, 284.
Basen. Äquivalenzpunkt der Titration. 172, 277.
— Endpunkt der potentiometrischen Titration schwacher. 173, 427.
— Spannungsreihe. 171, 1.
— Stufenweise Titration von Gemischen. 175, 239.
Basizität. Aciditätspotential als quantitatives Maß. 171, 1.
Benzol. Darstellung von CD_6 . 176, 65.
Bildungswärme einiger Sulfide. 173, 365.
Blei. Quantitative Spektralanalyse von *Pb*—*Sn*. 172, 143.
Brom. Reaktion mit *NO*. 175, 294, 295.
Bromierung. Nitromethan. 176, 363.
Brot. Physikalische Chemie der Bereitung. 171, 181. 175, 383.

Cadmium. Elektrochemie der *Sb*-Legierungen. 173, 284.
Cadmiumhalogenide. Lichtabsorption und Assoziation in Lösung. 171, 353.
Cadmiumsalze. Kathodeneffekt bei Elektrolyse. 177, 377.
Calcium. Mikro-spektralanalytische Bestimmung. 171, 268.
Calciumsulfidphosphor. Verfärbung durch Licht. 172, 188.
Calorimetrie. Adsorption von O_2 an Kohle. 172, 77.
— Adsorption von H_2 und D_2 an *Ni*. 175, 329.
— siehe Thermochemie.

- Chlor. Reaktion mit NO . 175, 294.
- Chlorsubstituierte Fettsäuren und Ester. Verbrennungswärme und Refraktion. 172, 197.
- Chlorwasserstoff siehe Salzsäure.
- Cholesterin. Kristallstruktur von Derivaten. 171, 436.
- Chromamalgam. Passivität. 176, 273.
- Chromat-ion. Kathodenfilm bei Elektrolyse CrO_4 -haltiger Lösungen. 172, 348.
- Crotonsäureester. Geschwindigkeit der Verseifung. 174, 465.
- Verbrennungswärme und Refraktion. 175, 342.
- Cyanide. Elektrodenpolarisation bei Metallabscheidung aus Cyanidlösung. 174, 384.
- Gemeinsame Entladung von H - und Metallionen aus Lösungen komplexer. 173, 216.
- Cystein. Reaktion mit Halogenessigsäuren. 171, 379.
- Dampf. Gleichgewicht mit siedender Flüssigkeit. 175, 275.
- Tropfenbildung aus übersättigtem D_2O -Dampf. 175, 347.
- Dampfdruck. KCl -Lösungen. 173, 415.
- Lösungen in flüssigem NH_3 . 175, 438.
- rhombischer und monokliner Schwefel. 171, 416.
- Dampfspannung. Zerriebene Kristalle. 171, 466.
- Deformation. Einfluß auf polymorphe Umwandlungsgeschwindigkeit. 173, 169.
- Desaktivierung chemisch aktivierter Oxalsäure. 172, 459.
- Deuterium. Adsorption und Äthylenhydrierung. 174, 1.
- Adsorptionswärme an Ni . 175, 329.
- Bestimmung aus Wärmeleitfähigkeit. 171, 331.
- Einbau in Organismen. 172, 369. 174, 424. 175, 459. 176, 202.
- Elektrolytischer Trennfaktor. 174, 273.
- Kritische Temperatur einiger Verbindungen. 175, 469.
- Löslichkeit in Pd . 174, 359.
- Deuteroenzol. Darstellung. 176, 65.
- Deuteron. Loslösung aus organischen Molekülen bei Basenkatalyse, untersucht an Bromierung von CH_3NO_2 . 176, 363.
- Deuterowasser D_2O . Alkoholische Gärung. 175, 257.
- Elektrolytische Dissoziation. 173, 353.
- Fermentative Spaltung von Glucosiden. 175, 304.
- Oberflächenspannung, Tropfenbildung aus Dampf. 175, 347.
- Verdünnungs- und Verdampfungswärme von Gemischen mit H_2O . 173, 295.
- Diaphragma. Elektrokinetisches Potential an keramischen —. 171, 281.
- Dielektrisches Verhalten. Fadenförmige Zwitterionen. 175, 1.
- Differentialbullioskop. 172, 105.
- Diffusion. Kolloide. 172, 239.
- NH_3 in Analeim. 174, 401.
- Diffusionspotential und Ionenaktivität. 176, 55, 131.
- Konzentrationsabhängigkeit. 174, 33.
- Dinitrophenol, α -. Dissoziationskonstante und Löslichkeit in Salzlösungen. 173, 449.

Dissoziation, elektrolytische. D_2O .

— thermische. BaC_2O_4 . 176, 295.

— — Hydratentwässerung, verfolgt nach Emaniermethode. 172, 64.

— — $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ und Hydrate, Bestimmung mittels Hochtemperaturvakuumwaage. 171, 221, 229.

Dissoziationskonstante. Ameisen- und Essigsäure in konzentrierter Salzlösung. 151, 257.

— Erste der Kohlensäure. 173, 141. 176, 11.

— Schwache und mittelstarke Elektrolyte; α -Dinitrophenol. 173, 449.

— Tri-*n*-butylamin. 172, 389.

— Zweite der Kohlensäure. 176, 187.

Dolomit. Freie Energie der Bildung. 175, 63.

— Kongruente Löslichkeit. 175, 396.

Doppelbindung. Hydrierung in Kettenmolekülen. 176, 237.

Doppelschicht, elektrische der Kolloide. 172, 49, 56.

Dreistoffsystem. Gleichgewicht fest—flüssig. 173, 150.

— mit kongruent schmelzenden Zweistoffverbindungen. 174, 60.

— mit Peritektikum und Eutektikum. 172, 33.

— mit unkongruent schmelzenden Zweistoffverbindungen. 175, 83.

— Naphthalin- α -Naphthol- β -Naphthol. 173, 58.

— Thermische Analyse organischer. 171, 99.

Druck. Löslichkeit von Gasgemischen: $CO_2 + H_2$. 175, 232.

— Löslichkeit von H_2 - N_2 -Gemischen. 176, 48.

— und Überspannung der Elektrolyse des Wassers. 171, 70.

— siehe osmotischer, tangentieller.

Ebullioskop. Differential-. 172, 105.

Ebullioskopie. Ketone und Aldehyde in HF . 173, 115.

Eisen. $Fe(2)$ -Ion + HNO_2 , HNO_3 . 176, 20.

— Polarisation der Ferri/Ferro-Elektrode. 175, 353.

— Reduktion von Hämatit mit Gasen zu Eisenschwamm, röntgenographisch verfolgt. 174, 370.

— und Stickstoff. 172, 314.

Eisen-(3)-chlorid. Lösungswärme in Wasser und Salzsäure. 175, 187.

Eisen-(3)-oxyd. Katalyse des Zerfalls von N_2O . 171, 83.

Eiweiß. Ideale und reale Lösungen. 174, 199.

— Physikalisch-chemische Analyse des adsorbierten. 172, 321.

— Reaktionskette der Wärmedenaturierung. 176, 260.

Elektrizitätstransport durch Phasengrenze. 172, 401. 173, 321.

Elektrochemie. $AlBr_3$ und KBr in Lösungsmittelgemischen. 176, 154.

— des Mg . 171, 190.

Elektrochemische Untersuchung. Cd — Sb -Legierungen. 173, 284.

— — Tl -Amalgam. 171, 425.

Elektrochemisches Verhalten. NH_4 -Amalgam unter Druck. 173, 89.

Elektrode. Polarisation der Ferri/Ferro-. 175, 353.

— Wasserstoff. 172, 429.

— zweiter Art. Potentiometrische Fällungstitration. 173, 198, 207.

- Elektrokinetisches Potential an keramischen Diaphragmen. 171, 281.
Elektrolyse. Druckeinfluß auf Überspannung der — des Wassers. 171, 70.
— Einführung von H , N und K in Glas, Überführung von Na durch Glas. 172, 401.
— Kathodeneffekt bei — der Cd -Salze. 175, 377.
— Kathodenfilm bei — CrO_4 -haltiger Lösungen. 172, 348.
— Polarisierung bei Metallabscheidung aus Cyanidlösung. 174, 384.
— Trennung der Li - und H -Isotopen. 174, 269, 273.
— Überspannung des V_2 bei — des flüssigen Gemisches KNO_3 — $NaNO_3$ — $LiNO_3$. 173, 383.
— Wachstum von Silberkristallen. 172, 157.
Elektrolyte. Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker. 173, 449.
— Mischungsregel der Viskosität. 172, 129. 174, 239.
— Siedepunkterhöhung. 172, 113.
— Temperaturgang der Adsorption an Kohle. 173, 129.
Elektromotorische Kraft. Messung hochohmiger Elemente. 173, 349.
Elektromose. Theorie. 171, 209.
— Keramisches Diaphragma. 171, 281.
Emaniermethode. Thermische Untersuchung von $Al(OH)_3$ — Al_2O_3 . 174, 49.
— Verfolgung der Entwässerung von Hydraten. 172, 64.
— Zersetzung des BaC_2O_4 . 176, 295.
Energie siehe Freie Energie.
Ergosterin. Kristallstruktur von Derivaten. 171, 436.
Essigsäure. Dissoziationskonstante in konzentrierter Salzlösung. 171, 257.
Ester. Verbrennungswärme und Refraktion chloresubstituierter. 172, 197.
Eutektikum im Dreistoffsystem. 172, 33.
Extinktion siehe Lichtabsorption.

Fadenförmige Zwitterionen. Gestalt und dielektrisches Verhalten. 175, 1.
Fällung. Konzentrationen und Niederschlagsbildung von $AgCN$ und $AgCNS$. 175, 219.
— siehe Niederschlag.
Fällungstitration mit Elektroden zweiter Art. 173, 198, 207.
Faserstoff SiS_2 . 174, 301.
Feinbau. Alkalisalze langkettiger Fettsäuren. 176, 397.
Fermentative Spaltung. Glucoside in D_2O . 175, 304.
Ferro-Ion siehe Eisen-(2)-Ion.
Feste Lösung. Theorie der unterkühlten. 171, 25.
Fest-flüssig siehe Gleichgewicht.
Festigkeit. Molekulare von Flüssigkeiten. 173, 106.
Fettsäuren. Feinbau und Umwandlung von Alkalisalzen langkettiger. 176, 397.
— Genotypische Umwandlung von Alkalisalzen langkettiger. 174, 335.
— Verbrennungswärme und Refraktion chloresubstituierter. 172, 197.
Filmtheorie von Pockels, Langmuir und Adam. 171, 49.
Flotation. Theorie. 173, 265, 393. 174, 73.
Flüssigkeit. Molekulare Festigkeit. 173, 106.
— Viskosität und Konstitution organischer. 174, 445.

- Flüssigkeiten. Azeotrope und konstant verdampfende Gemische. 175, 203.
— Extinktion mesomorpher im Magnetfeld. 175, 17.
— Kondensationswärme intensiv getrockneter. 172, 1.
— Verdampfungsgeschwindigkeit in bewegter Luft und in verschiedenen Gasen. 175, 195, 214.
— siehe Gleichgewicht fest—flüssig, flüssig—dampfförmig.
Fluoreszenz der Porphyrine. 175, 38. 176, 209, 347.
Fluorverbindungen. Spektrochemie organischer. 173, 345.
Fluorwasserstoff. Ebullioskopie an Lösungen von Aldehyden und Ketonen. 173, 115.
Fraktionierte Destillation von Meerwasser und Isotropentrennung. 176, 226.
Freie Energie. Reaktionen $A(s) + B(s) = AB(s)$. 175, 63.
- Galvanische Elemente. Messung hochohmiger. 173, 349.
Gärung in D_2O . 175, 257.
Gase. Adsorptionsgeschwindigkeit an porösen Adsorbentien. 174, 222.
— Promotorwirkung auf Hydrierungskatalysatoren. 174, 449.
— Thermodynamik chemischer Gleichgewichte. 173, 73.
Gasgemisch. Löslichkeit unter Druck. 175, 232. 176, 48.
— Quantitative Spektralanalyse. 172, 95.
Genotypische Umwandlung. Temperatur und Wärmetönung. 174, 335.
Glas. Elektrizitätstransport durch Phasengrenze gegen Hg und gegen $AgNO_3$ -Schmelze. 173, 321.
— Elektrolytische Einführung von H , N und K und Überführung von Na . 172, 401.
Gleichgewicht. Thermodynamik chemischer Gas-Gleichgewichte. 173, 73.
— fest—flüssig. Dreistoffsystem mit kongruent schmelzenden Zweistoffverbindungen. 174, 60.
— — Dreistoffsystem mit unkongruent schmelzenden Zweistoffverbindungen. 175, 83.
— — Dreistoffsystem organischer Komponenten. 173, 150.
— — System β -Naphthol— β -Naphthylamin. 171, 234.
— — System Naphthalin— α -Naphthol— β -Naphthol. 173, 58.
— flüssig—dampfförmig. Thermische Analyse. 175, 275.
— — Thermodynamik im O_2 — N_2 -System. 176, 338.
— inneres. Einfluß intensiver Trocknung auf Einstellung. 171, 445.
— — und Oberflächen-Gleichgewichte in heterogenen Systemen. 171, 239.
Glucoside. Fermentative Spaltung in D_2O . 175, 304.
Gold, Widerstand H -beladener Au — Pd -Drähte. 174, 247.
Grenzfläche. Dynamische Methode der Untersuchung an Pulvern. 171, 289.
- Halogene. Überspannung. 172, 448.
Halogenessigsäuren. Reaktion mit Cystein und mit Thioglykolsäure. 171, 379.
Hämatit. Reduktion zu Eisenschwamm. 174, 370.
Harnstoff, Dreistoffsystem mit Antipyrin—Urethan. 172, 33.
Helium. Spektralanalytischer Nachweis kleiner H - und Ne -Mengen in He . 173, 401.
Heterogenes System, inneres und Oberflächengleichgewicht. 171, 239.

Hochpolymere Verbindungen. Osmotische Molekulargewichtsbestimmung. 176, 317.

— — Solvatation, Löslichkeit und Viscosität von Polystyrolen. 171, 129.

Hochtemperatur-Vakuumwaage. Bestimmung thermischer Dissoziationen. 171, 221, 229.

Homologe Elemente. Ionenviscosität. 174, 239.

Hydrate. Entwässerung verfolgt nach der Emaniermethode. 172, 64.

— Thermische Dissoziation der — von $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$. 171, 229.

Hydrierung. C_2H_4 an Ni . 171, 421.

— C_2H_4 durch H_2 und D_2 . 174, 1.

— $C-C$ -Doppelbindung in Kettenmolekülen. 176, 237.

— Promotorwirkung von Gasen auf Hydrierungskatalysatoren. 175, 449.

Hydrolyse. Salzeinfluß. 172, 129.

Inden als kryoskopisches Lösungsmittel. 171, 454.

Indikatoren. Alkoholfehler. 172, 245.

Inneres Gleichgewicht und Oberflächengleichgewicht. 171, 239.

Ionen. Einfluß von H , Li , Na , K auf Peptisierung von $BaSO_4$. 175, 2.

— Gemeinsame Entladung. 173, 216.

— Gemeinsame Entladung und Überspannung. 171, 341.

— Gestalt und dielektrisches Verhalten fadenförmiger Zwitter—. 175, 1.

— Peptisation durch isomorphe und fremde. 172, 49, 56.

— Spezifische Viscosität. 172, 129. 174, 239.

— Verzögerte Entladung, Überspannung und kathodische Polarisation. 172, 470.

— Wanderung als molekularkinetisches Problem. 174, 262.

Ionenaktivität. 173, 103.

— in HCl . 174, 22.

— und Diffusionspotential. 176, 55, 131.

— KCl und $NaCl$. 176, 125.

Ionenbeweglichkeit siehe Wanderungsgeschwindigkeit.

Ionenladung und Acidität. 176, 133.

Isomorphe Ionen als Peptisatoren. 172, 49.

Isotherme der Adsorption. 176, 385.

Isotope. Dichtenunterschied von Meer- und Süßwasser. 176, 226.

— Elektrolytische Trennung bei Li — und H —. 174, 269, 273.

— Trennung radioaktiver und stabiler. 176, 169.

— siehe Deuterium.

Jod. Dunkelkinetik der Reaktion mit Oxalsäure. 172, 353.

— Leitfähigkeit von LiJ , NaJ , RbJ im flüssigen. 172, 304.

— Reaktion von atomarem J mit Quarzglas. 174, 435.

Jodat. Reaktionsspiel mit Oxalsäure, Jod und Jod-Ion. 172, 353.

Jod-Ion. Reaktionsspiel mit Oxalsäure, Jod und Jodat. 172, 353.

Kalium. Einfluß des Ions auf Peptisierung von $BaSO_4$. 175, 284.

— Elektrolytische Einführung in Glas. 172, 401.

— Mikro-spektralanalytische Bestimmung. 171, 268.

- Kaliumbromid. Elektrochemische Untersuchung in Lösungsmittelgemisch. 176, 154.
Kaliumchlorid. Dampfdruck der Lösung. 173, 415.
— Ionenaktivität. 176, 131.
Kaliumnitrat. Überspannung von O_2 bei Elektrolyse des Gemisches mit $NaNO_3$ — $LiNO_3$. 173, 383.
Kapillarelekttrizität in geschmolzenen Salzen. 176, 182.
Kapillarschicht. Oberflächenspannung, tangentieller Druck, osmotischer Druck. 171, 49.
Katalysatoren. Promotorwirkung von Gasen auf Hydrierungs—. 174, 449.
Katalyse. Ammonolyse des Santonins in flüssigem NH_3 durch NH_4 -Salze und Ammonosäuren. 171, 286.
— Hydrierung von C_2H_4 an Ni. 171, 421.
— Hydrierung von C—C-Doppelbindung in Kettenmolekülen. 176, 237.
Katalytische Aktivität des Pd und Überspannung des H_2 . 176, 161.
— — System MgO/Fe_2O_3 gegenüber N_2O . 171, 83.
Kataphorese. Theorie. 171, 209.
Kathode. Film bei der Elektrolyse CrO_4 -haltiger Lösungen. 172, 348.
— Polarisation. 172, 470.
Kathodeneffekt bei Elektrolyse der Cd-Salze. 175, 377.
Ketone. Siedepunkte der Lösungen in HF. 173, 115.
Kettenmolekül. Hydrierung von Doppelbindungen. 176, 237.
— SiS_2 . 174, 301.
Koagulation, Gerichtete in Aerosolen. 176, 1.
— Theorie. 171, 199. 173, 387.
Kohle. Adsorption von O_2 . 172, 77.
— Geschwindigkeit der Sorption von CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 an aktiver. 173, 35.
— Reversibilität der Adsorption an aschefreier. 176, 303.
— Temperaturgang der Adsorption von Elektrolyten. 173, 129.
Kohlendioxyd. Löslichkeit unter Druck im Gemisch mit H_2 . 175, 232.
Kohlensäure. Erste Dissoziationskonstante. 173, 141. 176, 11.
— Zweite Dissoziationskonstante. 176, 187.
Kolloide. Diffusion. 172, 239.
— Elektrische Doppelschicht. 172, 49, 56.
Kondensationswärme intensiv getrockneter Flüssigkeiten. 172, 1.
Konfiguration und Refraktion der Zucker. 176, 358.
Konstitution und Refraktion der Zucker. 176, 358.
— und Viskosität organischer Flüssigkeiten. 174, 445.
Kristalle. Dampfspannung zerriebener. 171, 466.
— Elektrolytisches Wachstum von Ag—. 172, 157.
— Verteilung geringer Substanzmengen zwischen — und Lösung. 172, 300.
Kristallisation. Bestimmung der linearen Geschwindigkeit. 175, 177.
— Dreistoffsystem mit Peritektikum und Eutektikum. 172, 33.
Kristallstrukturelle Untersuchung. Ergosterin- und Cholesterinderivate. 171, 436.
— — siehe Röntgenographische Untersuchungen.
Kritische Temperatur. D-Verbindungen. 175, 469.
Kritischer Zustand. Zähigkeit im. 173, 178.

- Kryoskopie. Inden als Lösungsmittel. 171, 454.
Kupferhalogenide. Lichtabsorption und -assoziation in Lösung. 171, 353.
Kupfer-Ion. Beeinflussung der Beweglichkeit durch NH_3 und C_6H_5N . 171, 93.
- Leitfähigkeit. LiJ , NaJ , RbJ in flüssigem Jod. 172, 304.
Lichtabsorption. Cd -, Zn -, Cu -Halogenide in Lösung. 171, 353.
— Extinktion mesomorpher Flüssigkeiten im Magnetfeld. 175, 17.
— Messung bei kleiner Intensität und kurzer Einstellzeit. 174, 115.
— Porphyrine. 171, 465. 174, 81, 321. 175, 405. 176, 81.
— Untersuchung eines gekoppelten Redoxgleichgewichtes. 175, 99.
Lichtempfindlichkeit einiger Reaktionen. 174, 41.
— Verfärbung von CaS -Phosphoren. 172, 188.
Lithium. Elektrolytische Trennung der Isotopen. 174, 269.
Lithium-Ion. Einfluß auf Peptisierung von $BaSO_4$. 175, 284.
Lithiumjodid. Leitfähigkeit in flüssigem Jod. 172, 304.
Lithiumnitrat. Überspannung des O_2 bei Elektrolyse des Gemisches mit KNO_3 — $NaNO_3$. 173, 383.
Löslichkeit. α -Dinitrophenol in Salzlösung. 173, 449.
— D und H in Pd . 174, 359.
— Gemeinsame von Gasen unter Druck: H_2 — CO_2 , H_2 — N_2 . 175, 232. 176, 48.
— Hochpolymere Verbindungen. 171, 129.
— Kongruente des Dolomits. 175, 396.
— und gegenseitige Beeinflussung der Alkalichloride in flüssigem NH_3 . 174, 135.
Lösung, feste. Theorie der unterkühlten. 171, 25.
Lösungen. Massenwirkungsgesetz in konzentrierten schmelzflüssigen —. 174, 161.
Lösungsmittel. $AlBr_3$ und KBr in Lösungsmittelgemischen. 176, 154.
— Inden als kryoskopisches. 171, 454.
Lösungswärme. $BaCl_2$. 176, 430.
— $FeCl_3$ in Wasser und HCl . 175, 187.
Lysorption. Theorie. 171, 119.
- Magnesium. Elektrochemie. 171, 190.
Magnesiumoxyd. Katalyse des Zerfalls von N_2O . 171, 83.
Magnetfeld. Extinktion mesomorpher Flüssigkeiten. 175, 17.
Massenwirkungsgesetz in konzentrierten schmelzflüssigen Lösungen. 174, 161.
Mechanische Deformation. Einfluß auf polymorphe Umwandlungsgeschwindigkeit. 173, 169.
Mesomorphe Flüssigkeiten. Extinktion im Magnetfeld. 175, 17.
Metalle. Abscheidung aus Cyanidlösung. 174, 384.
— Elektrolytisches Wachstum von Metallkristallen. 172, 157.
Metallionen. Gemeinsame Entladung mit H aus Cyanidlösung. 173, 216.
Methan. Geschwindigkeit der Sorption an aktiver Kohle. 173, 35.
Mikroanalyse. K und Ca spektralanalytisch. 171, 268.
Mikrovolumenometer. 171, 36.
Molekulargewicht. Osmotische Bestimmung in polymerhomologen Reihen hochmolekularer Stoffe. 176, 317.
Molekularrefraktion siehe Refraktion.

- Naphthalin. Dreistoffsystem mit α - und β -Naphthol. 173, 58.
Naphthol, α und β . Dreistoffsystem mit Naphthalin. 173, 58.
 β -Naphthol— β -Naphthylamin. Gleichgewicht fest—flüssig im Zweistoffsystem. 171, 234.
Natrium. Elektrolytische Überführung in Glas. 172, 401.
Natriumchlorid. Ionenaktivität. 176, 131.
Natrium-ion. Einfluß auf Peptisierung von $BaSO_4$. 175, 284.
Natriumjodid. Leitfähigkeit in flüssigem Jod. 172, 304.
Natriumnitrat. Überspannung des O_2 bei Elektrolyse des Gemisches mit KNO_3 — $LiNO_3$. 173, 383.
Neon. Nachweis kleinster Mengen in He . 173, 401.
Neutralsalze. Löslichkeit von α -Dinitrophenol. 173, 449.
Neutralsalzwirkung auf Äquivalenzpunkt der Säure—Basen-Titration. 172, 277.
— auf Hydrolyse. 172, 129.
Nickel. Adsorption von C_2H_4 . 171, 421.
— Adsorptionswärme von H_2 und D_2 an aktivem. 175, 329.
Niederschlag siehe Fällung.
Niederschlagsstruktur. Einfluß von Ionen auf Peptisierbarkeit von $BaSO_4$. 175, 284.
Nitromethan. Bromierung. 176, 363.
Nitrosylbromid. Bildungsgeschwindigkeit und Gleichgewicht. 175, 295.
Normal-Aciditätspotential. Begriff. 172, 234, 237.
- Oberfläche. Aufladungsadsorption an der — salzartiger Verbindungen. 171, 239.
Oberflächenspannung. Anormale verdünnter Phenollösungen. 173, 121.
— D_2O . 175, 347.
— der Kapillarschicht. 171, 49.
— System H_2SO_4 — H_2O . 173, 237.
Organische Flüssigkeiten. Viscosität und Konstitution. 174, 445.
Organismen. Einbau von D in wachsende. 172, 369. 174, 424. 175, 459. 176, 202.
Orthosalpetersäure H_3NO_4 . Frage der Existenz. 174, 312.
Osmotischer Druck der Kapillarschicht. 171, 49.
Osmotische Molekulargewichtsbestimmung. Polymerhomologe Reihen hochmolekularer Stoffe. 176, 317.
Oxalat. Zersetzung des BaC_2O_4 . 176, 295.
Oxalsäure. Desaktivierung chemisch aktivierter. 172, 459.
— Dunkelkinetik der Reaktion mit Jod. 172, 353.
Oxydation siehe Redox.
- Palladium. Katalytische Aktivität und Überspannung von H_2 . 176, 161.
— Löslichkeit von H und D in festem. 174, 359.
— Widerstand H -beladener Drähte aus $Pd-Ag$ und $Pd-Au$. 174, 247.
Passivität des Chromamalgalams. 176, 273.
Peptisierung. $BaSO_4$ unter Einfluß von H -, Na -, K -, Li -Ion. 175, 284.
Peptisation durch isomorphe und fremde Ionen. 172, 49, 56.
Periodisches System. Tetrachloride der 4. Gruppe, Temperaturgang der Viscosität. 171, 348.

- Peritektikum im Dreistoffsystem. 172, 33.
- Phasengrenze. Elektrizitäts-transport durch. 172, 401. 173, 321.
- Phenol. Anormale Oberflächenspannung verdünnter wässriger Lösungen. 173, 121.
- Phosphore. Verfärbung von CaS durch Licht. 172, 188.
- Photoelektrometrie. Spektralanalytische Bestimmung der Alkalien. 174, 291.
- Platinschwarz. 171, 41.
- Polarisation bei Metallabscheidung aus Cyanidlösung. 174, 384.
- Ferri/Ferro-Elektrode. 175, 353.
- Kathodische, durch verzögerte Ionenentladung. 172, 470.
- Polymerhomologe Reihen. Osmotische Molekulargewichtsbestimmung. 176, 317.
- Polymorphie. Geschwindigkeit der Umwandlungen. 173, 1, 67, 169.
- Polystyrole. Solvation, Löslichkeit und Viskosität. 171, 129.
- Porphyrine. Lichtabsorption. 171, 465. 174, 81, 321. 175, 405. 176, 81.
- Fluoreszenz. 175, 38. 176, 209, 347.
- Potential siehe Aciditäts-, Diffusions-, Redox-, Strömungspotential.
- Potentialmessung zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes. 174, 161.
- Potentiometrische Titration siehe Titration.
- Promotorwirkung. Gase auf Hydrierungskatalysatoren. 174, 449.
- Propan. Geschwindigkeit der Sorption an aktiver Kohle. 173, 35.
- Proton. Loslösung bei Basenkatalyse, untersucht an Bromierung des CH_3NO_2 . 176, 363.
- Pufferwirkung und Reziprozität der Säure—Base-Funktion. 173, 223.
- Pulver. Bewegung lockerer — in rotierenden Kugeln; dynamische Methode zur Untersuchung der Grenzfläche. 171, 289.
- Pyridin. Einfluß auf Beweglichkeit des Cu -Ions. 171, 93.
- Quantitative Analyse siehe Spektralanalyse.
- Quarzglas. Reaktion mit atomarem J . 174, 435.
- Quecksilber. Elektrizitäts-transport durch Phasengrenze Hg -Glas. 173, 321.
- Elektrochemisches Verhalten des NH_4 -Amalgams unter Druck. 173, 89.
- Passivität des Chromamalgalms. 176, 273.
- Untersuchung von Tl -Amalgam. 171, 425.
- Radioaktive Atome. Trennung von Isotopen. 176, 169.
- Reaktionsgefäß mit veränderlichem Rauminhalt. 176, 289, 444.
- Reaktionskette bei der Wärmedenaturierung von Eiweiß. 176, 260.
- Redoxgleichgewicht. Untersuchung durch Lichtextinktionsmessung. 175, 99.
- Refraktion chloresubstituierter Fettsäuren und Ester. 172, 197.
- Crotonsäureester. 175, 342.
- Molekular —, Konstitution und Konfiguration der Zucker. 176, 358.
- Retrogradieren von Stärkekleister und -lösung. 171, 181.
- Reversibilität. Adsorption an aschefreier Kohle. 176, 303.
- Röntgenographie. Reduktion von Hämatit zu Eisenschwamm. 174, 370.
- Röntgenographische Untersuchung. Tl -Amalgam. 171, 425.
- Röntgenphotolyse des H_2O_2 . 173, 412.
- Rubidiumjodid. Leitfähigkeit in flüssigem Jod. 172, 304.

- Salpetersäure. Reaktion mit $Fe(2)$ -Ion. 176, 20.
— Verdünnungswärme. 174, 104.
— Frage der Ortho-Salpetersäure H_3NO_4 . 174, 312.
Salpetrige Säure. Reaktion mit $Fe(2)$ -Ion. 176, 20.
Salzartige Verbindungen. Aufladungsadsorption. 171, 239.
Salze. Kapillarelektische Erscheinungen in geschmolzenen. 176, 182.
— Lösungs- und Verdünnungswärme von Null bis Sättigung. 176, 430.
— siehe Neutralsalzwirkung.
Salzlösung. Dissoziationskonstanten von Ameisen- und Essigsäure in konzentrischer. 171, 257.
Salzsäure. Ionenaktivität. 174, 22.
— Lösungswärme von $FeCl_3$. 175, 187.
Santonin. Ammonolyse in flüssigem NH_3 . 171, 286.
Sauerstoff. Adsorption an Kohle. 172, 77.
— Gleichgewicht Dampf—Flüssigkeit im System O_2-N_2 . 176, 338.
— Reaktion mit NO . 175, 294.
— Überspannung bei Elektrolyse des flüssigen Gemisches $KNO_3-NaNO_3-LiNO_3$. 173, 383.
Säure. Äquivalenzpunkt der Titration. 172, 277.
— Endpunkt der potentiometrischen Titration schwacher. 173, 427.
— Ionenladung und Acidität. 176, 133.
— Spannungsreihe. 171, 1.
— Stufenweise Titration einer zweibasischen. 174, 441.
— Stufenweise Titration von Gemischen. 175, 239.
Säure-Base-Funktion und Pufferwirkung. 173, 223.
Schwefel. Allotropie, Dampfdruck des rhombischen und monoklinen. 171, 399, 416.
Schwefeldioxyd. Thermodynamik des Systems SO_2-H_2O . 173, 313.
Schwefelsäure. Oberflächenspannung des Systems $H_2SO_4-H_2O$. 173, 237.
Sieden. Thermische Analyse des Gleichgewichtes. 175, 275.
Siedepunkterhöhung. Elektrolytlösungen. 172, 113.
Silber. Elektrolytisches Wachstum von Kristallen. 172, 157.
— Widerstand H -beladener $Ag-Pd$ -Drähte. 174, 247.
Silbercyanid. Niederschlagsbildung. 175, 219.
Silberjodid. Stabilität des Sols. 174, 122.
Silbernitrat. Elektrizitätstransport durch Phasengrenze Glas— $AgNO_3$ -Schmelze. 173, 321.
Silberrhodanid. Niederschlagsbildung. 175, 219.
Siliciumdisulfid als Faserstoff mit Kettenmolekülen. 174, 301.
Sole. AgJ , Stabilität. 174, 122.
Solvatation hochpolymerer Verbindungen. 171, 129.
Sorption. Geschwindigkeit der — von CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 an Kohle. 173, 35.
— und Diffusion von NH_3 in Analcim. 174, 401.
Spannungsreihe der Säuren und Basen. 171, 1.
Spektralanalyse. Direkte photometrische Bestimmung der Alkalien. 174, 291.
— Nachweis kleinster H - und Ne -Mengen in He . 173, 401.
— Quantitative von Gasgemischen. 172, 95.
— Quantitative von $Pb-Sn$. 172, 143.

- Spektralanalyse. Quantitative Mikrobestimmung von *K* und *Ca*. 171, 268.
Spektrochemie. Organische Fluorverbindungen. 173, 345.
Stärke. Blöckchenstruktur der Körner. 175, 383.
Stärkekleister. Hemmung des Retrogradierens durch Wärme. 171, 181.
Stickoxyd. Mechanismus der Reaktionen mit O_2 , Cl_2 , Br_2 . 175, 294, 295.
Stickoxydul. Katalyse des Zerfalls durch $MgO-Fe_2O_3$. 171, 83.
Stickstoff. Elektrolytische Einführung in Glas. 172, 401.
— Gleichgewicht Dampf—Flüssigkeit im System N_2-O_2 . 176, 338.
— Löslichkeit im Gemisch mit H_2 unter Druck. 176, 48.
— und Eisen. 172, 314.
Stickstoffwasserstoffsäure. Thermochemie. 175, 154.
Strömungspotential bei turbulenter Strömung. 174, 15.
Strontiumhydroxyd. Thermische Dissoziation, desgleichen der Hydrate. 171, 221, 229.
Strontiumnitrat. Verteilung von $Ba(NO_3)_2$ zwischen Kristallen und Lösung. 172, 300.
Sulfide. Bildungswärme einiger. 173, 365.

Tangentieller Druck der Kapillarschicht. 171, 49.
Tantal. Widerstand *H*-beladener Drähte. 174, 365.
Tellursäure. Farbe und Verteilungszustand von — und Alkalitelluraten in Abhängigkeit von $[H^+]$. 171, 320.
Tetrachloride der 4. Gruppe des periodischen Systems, Viscosität. 171, 348.
Thalliumamalgam. Elektrochemische und röntgenographische Untersuchung. 171, 425.
Thermische Analyse. Dreistoffsysteme organischer Komponenten. 171, 99.
— — Siedegleichgewicht. 175, 275.
Thermochemie. N_3H . 175, 154.
Thermodynamik. Chemische Gasgleichgewichte. 173, 73.
— Dampfdruck über *KCl*-Lösungen. 173, 415.
— Gleichgewicht flüssig—Dampf in N_2-O_2 -System. 176, 338.
— System SO_2-H_2O . 173, 313.
Thioglykolsäure. Reaktion mit Halogenessigsäuren. 171, 379.
Titration. Äquivalenzpunkt der Säure—Basentitration und Elektrolytwirkung. 172, 277.
— Endpunkt bei potentiometrischer — schwacher Säuren und Basen. 173, 427.
— Fällungstitration mit Elektroden zweiter Art. 173, 198, 207.
— Stufenweise einer zweibasischen Säure. 174, 441.
— Stufenweise von Säure- und Basen-Gemischen. 175, 239.
Tributylamin. Dissoziationskonstante. 172, 389.
Trocknung. Kondensationswärme intensiv getrockneter Flüssigkeiten. 172, 1.
— und Einstellung des inneren Gleichgewichtes. 171, 445.
Tropfenbildung. D_2O -Dampf. 175, 347.
Turbulenz und Strömungspotential. 174, 15.

Überführung. *Na* durch Glasdiaphragma. 172, 401.
Überspannung des H_2 und katalytische Aktivität des *Pd*. 176, 161.

- Überspannung. Druckeinfluß bei Elektrolyse des Wassers. 171, 70.
— Halogene. 172, 448.
— H_2 . 172, 470.
— O_2 bei Elektrolyse des flüssigen Gemisches KNO_3 — $NaNO_3$ — $LiNO_3$. 173, 383.
— und gemeinsame Entladung der Ionen. 171, 341.
Umwandlung. Alkalisalze langkettiger Fettsäuren. 176, 397.
— Geschwindigkeit polymorpher —. 173, 1, 67, 169.
— Genotypische fettsaurer Salze. 174, 335.
— NH_4Br bei $-39^\circ C$. 175, 359.
Unterkühlung fester Lösungen. 171, 25.
Urethan. Dreistoffsystem mit Antipyrin—Harnstoff. 172, 33.

Verbrennungswärme. Chlorsubstituierte Fettsäuren und Ester. 172, 197.
— Crotonsäureester. 175, 342.
Verdampfung. Azeotrope und konstant verdampfende Gemische. 175, 203.
— Geschwindigkeit in bewegter Luft und anderen Gasen. 175, 195, 214.
Verdampfungswärme. D_2O — H_2O -Mischungen. 173, 295.
Verdünnungswärme. D_2O — H_2O -Mischungen. 173, 295.
— HNO_3 . 174, 104.
— $BaCl_2$ von Null bis Sättigung. 176, 430.
Verseifung. Geschwindigkeit der — von Crotonsäureestern. 174, 465.
Verteilung geringer Substanzmengen zwischen flüssiger und kristalliner Phase;
 $Ba(NO_3)_2$ zwischen Lösung und Kristallen von $Sr(NO_3)_2$. 172, 300.
Viscosität hochpolymerer Verbindungen. 171, 129.
— Mischungsregel für Elektrolyte, spez. Ionen —. 172, 129. 174, 239.
— im kritischen Zustand. 173, 178.
— Tetrachloride der 4. Gruppe. 171, 348.
— und Konstitution organischer Flüssigkeiten. 174, 445.
Volumenometer, mikro —. 171, 36.

Waage siehe Hochtemperatur-Vakuumwaage.
Wanderungsgeschwindigkeit. Cu -Ion bei Gegenwart von NH_3 und C_5H_5N . 171, 93.
Wärmeleitfähigkeit. Bestimmung von D_2 aus —. 171, 331.
Wärmetönung. Genotypische Umwandlung fettsaurer Salze. 174, 335.
Wasser. Dichte von Meer- und Süßwasser, Isotopie. 176, 226.
— Elektrolyse, Druckeinfluß auf Überspannung. 171, 70.
— Verdünnungs- und Verdampfungswärme von D_2O — H_2O -Gemischen. 173, 295.
— siehe Deuterowasser D_2O .
Wasserstoff. Adsorption von H_2 und D_2 und Hydrierung von C_2H_4 . 174, 1.
— Adsorptionswärme von H_2 und D_2 an Ni . 175, 329.
— Elektrischer Widerstand von H -beladenen Pd — Ag -, Pd — Au - und Ta -Drähten.
 174, 247, 365.
— Elektrische Einführung in Glas. 172, 401.
— Elektrischer Trennungsfaktor der Isotopen. 174, 273.
— Elektrode. 172, 429.
— Löslichkeit von H und D in Pd . 174, 359.
— Löslichkeit von CO_2 im Gemisch mit H_2 unter Druck. 175, 232.

Wasserstoff. Löslichkeit im Gemisch mit N_2 unter Druck. **176**, 48.

— Nachweis kleinster Mengen in *He*. **173**, 401.

— Überspannung. **172**, 470.

— Überspannung und katalytische Aktivierung des *Pd*. **176**, 161.

— siehe Deuterium.

Wasserstoff-Ion. Gemeinsame Entladung mit Metallionen aus Cyanidlösung. **173**, 216.

— Peptisierung von $BaSO_4$. **175**, 284.

Wasserstoffsuperoxyd. Röntgenphotolyse. **173**, 412.

Widerstand, elektrisch. Drähte aus *Pd—Ag* und *Pd—Au* mit *H* beladen. **174**, 247.

— *Ta*-Drähte, *H*-beladen. **174**, 365.

Zähigkeit siehe Viscosität.

Zimtsäure. Die *cis*-Zimtsäuren. **173**, 249. **174**, 77.

Zinkhalogenide. Lichtabsorption und Assoziation in Lösung. **171**, 353.

Zinn. Quantitative Spektralanalyse von *Sn—Pb*. **172**, 143.

— Zinnpest; Umwandlungstemperatur graues \rightleftharpoons weißes *Sn*. **173**, 1, 32.

Zucker. Bestimmung von Konfiguration und Konstitution aus Molrefraktion. **176**, 358.

Zweistoffsystem. β -Naphthol— β -Naphthylamin. **171**, 234.

Zweistoffverbindungen. Kongruent und inkongruent schmelzende im Dreistoffsystem. **173**, 60. **175**, 83.

Zwitterionen, Gestalt und dielektrisches Verhalten fadenförmiger. **175**, 1.

Autorenregister zu Band 171—176.

Jahreszahlen.

1935: Band 171 bis 174. 1936: Band 175 bis 176.

- Abel, E., Bratu, E. und Redlich, O.*, Die elektrolytische Dissoziation von D_2O . **173**, 353.
- und *Hilferding, K.*, Dunkelkinetik der Jod—Oxalsäure-Reaktion. **172**, 353.
- Ablesowa, K. und Roginsky, S.*, Promotorwirkung von Gasen auf Hydrierungskatalysatoren. **174**, 449.
- Adamonis, F.* siehe *Hrynakowski, K.* **172**, 33.
- Aepelbaum, V. A.* siehe *Kritschewsky, I. R.* **175**, 232.
- v. Ardenne, M. und Haas, E.*, Messung der Lichtabsorption bei kleiner Intensität und kurzer Einstellzeit. **174**, 115.
- v. Auwers, K.*, Spektrochemie organischer Fluorverbindungen. **173**, 345.
- Badenhuizen, N. P. jr.*, Blöckchenstruktur der Stärkekörner. **175**, 383.
- Bakker, G.*, Oberflächenspannung und tangentieller Druck in der Kapillarschicht. **171**, 49.
- Balabaj, A.* siehe *Essin, O.* **173**, 216.
- Balarew, D.*, Dampfspannung zerriebener Kristalle. **171**, 466.
- Baranajew, M. K.* siehe *Skljarenko, S. I.* **174**, 195, 203, 214.
- Becker, G.* siehe *Schröer, E.* **173**, 178.
- und *Roth, W. A.*, Die Verdünnungswärme der Salpetersäure. **174**, 104.
- Beischer, D. und Winkel, A.*, Gerichtete Koagulation in Aerosolen. **176**, 1.
- Berl, E. und Weingaertner, E.*, Sorptionsgeschwindigkeit von CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 an aktiver Kohle. **173**, 35.
- Bikermann, J. J.*, Theorie der Kataphorese und Elektromose. **171**, 209.
- Björnståhl, Y.*, Extinktion von mesomorphen Flüssigkeiten im Magnetfeld. **175**, 17.
- Bodenstein, M.*, Mechanismus der Reaktionen von NO mit O_2 , Cl_2 , Br_2 . **175**, 294.
- Bodforss, S. und Kajmer, H.*, Elektrochemie des Mg . **171**, 190.
- Bonhoeffer, K. F.* siehe *Geib, K. H.* **175**, 459.
- siehe *Reitz, O.* **172**, 369. **174**, 424.
- siehe *Salzer, F.* **175**, 304. **176**, 202.
- Braida, A.* siehe *Stüber, C.* **171**, 320.
- Bratu, E.* siehe *Abel, E.* **173**, 353.
- Bratzler, K.* siehe *Eucken, A.* **174**, 269, 273.
- siehe *Sachse, H.* **171**, 331.
- Brauer, G.*, Reaktion von atomarem Jod mit Quarzglas. **174**, 435.
- Brüning, H.* siehe *Sieverts, A.* **174**, 365.
- Cannegieter, D.* siehe *Smits, A.* **171**, 445. **172**, 1.
- Carlberg, J.* siehe *Kauko, Y.* **173**, 141. **176**, 11.

- Cassel, H. M. und Krumbein, E., Druckeinfluß auf Überspannung der Elektrolyse des Wassers. **171**, 70.
- Chang, F. T. und Wick, H., Halogenüberspannung. **172**, 448.
- Coblans, H. siehe Schwartz, E. **176**, 430.
- Cohen, E., Cohen-de Meester, W. A. T. und van Lieshout, A., Einfluß mechanischer Deformation auf polymorphe Umwandlungsgeschwindigkeit. **173**, 169.
- und van Lieshout, A. K. W. A., Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. Die Zinnpest. Die Umwandlungstemperatur graues \rightleftharpoons weißes Zinn. **173**, 1, 32, 67.
- Cohen-de Meester, W. A. T. siehe Cohen, E. **173**, 169.
- Cruse, K. siehe Schubert, H. **172**, 143.
- Cysouw, H. A. siehe Kruyt, H. R. **172**, 49, 56.
- Damköhler, G., Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Adsorbentien. **174**, 222.
- Damsgaard-Sørensen, P. und Unmack, A., Dissoziationskonstante des schwerlöslichen Tri-*n*-butylamins. **172**, 389.
- Den Hoed, D. und Spiers, C. W. F., Röntgenphotolyse des H_2O_2 . **173**, 412.
- Deželić, M. siehe Stern, A. **176**, 347.
- Doehlemann, E. und Fromherz, H., Lichtabsorption und Assoziation der Cd-, Zn- und Cu-Halogenide in Lösung. **171**, 353.
- und Lange, E., Verdünnungs- und Verdampfungswärmen von D_2O — H_2O -Mischungen. **173**, 295.
- Dürichen, W. siehe Müller, Fr. **173**, 349.
- Eisenlohr, F. und Hass, W., Die cis-Zimtsäuren. **173**, 249.
- Erbacher, O. und Philipp, K., Trennung der radioaktiven Atome von den isotonen stabilen Atomen. **176**, 169.
- Erdey-Grúz, T., Elektrolytisches Wachstum von Silberkristallen aus Lösung. **172**, 157.
- Essin, O., Überspannung und gemeinsame Entladung der Ionen. **171**, 341.
- Balabaj, A. und Matanzew, A., Gemeinsame Entladung der H- und Metallionen aus Cyanidlösung. **173**, 216.
- und Matanzew, O., Elektrodenpolarisation bei Metallabscheidung aus Cyanidlösung. **174**, 384.
- Ettisch, G. und Havemann, R., Ideale und reale Eiweißlösungen. **174**, 199.
- Eucken, A. und Bratzler, K., Versuche zur elektrolytischen Trennung der Isotopen des Si; der elektrolytische Trennungsfaktor von D und H. **174**, 269, 273.
- v. Euler, H. und Hagen, J., Reaktion von Halogenessigsäuren mit Cystein und mit Thioglykolsäure. **171**, 379.
- Fialkow, J. A. siehe Plotnikow, W. A. **172**, 304.
- Fischbeck, K., Maas, H. und Meisenheimer, H., Die Adsorptionsisotherme. **171**, 385.
- Fischer, A., Die Reaktionskette bei der Wärmedenaturierung. **176**, 260.
- Flood, H. und Tronstad, L., Tröpfchenbildung in übersättigtem D_2O -Dampf. Oberflächenspannung von D_2O . **175**, 347.
- Flügge, R. siehe Kangro, W. **175**, 187.

Förster, Th., Lineare Kristallisationsgeschwindigkeit. **175**, 177.

Fromherz, H. siehe *Doehlemann, E.* **171**, 353.

Fuchs, N., Theorie der Koagulation. **171**, 199. **173**, 387.

Geib, K. H. und *Bonhoeffer, K. F.*, Einbau von *D* in wachsende Organismen. **175**, 459.

Gockowiack, Hilde siehe *Thiessen, P. A.* **174**, 335.

Gorochowsky, G. N. und *Protass, J. R.*, Stabilität der *AgJ*-Sole. **174**, 122.

Greig, D. siehe *Thiel, A.* **172**, 245.

Günther, Paul, Meyer, R. und *Müller-Skjold, F.*, Thermochemie der Stickstoff-wasserstoffsäure. **175**, 154.

Günther, P. L. und *Paneth, F. A.*, Spektralanalytischer Nachweis kleinster H_2 - und *Ne*-Mengen in *He*. **173**, 401.

Haas, E. siehe *Ardenne, M.* **174**, 115.

Hagen, J. siehe *v. Euler, H.* **171**, 379.

Hagen, H. siehe *Sieverts, A.* **174**, 247.

v. Halban, H., *Kortüm, G.* und *Seiler, M.*, Dissoziationskonstante und Löslichkeit des α -Dinitrophenols in Salzlösungen. **173**, 449.

Halla, F., Änderung der freien Energie bei Reaktionen $A(s) + B(s) = AB(s)$. Dolomit. Kongruente Löslichkeit des Dolomits. **175**, 63, 396.

Hass, W. siehe *Eisenlohr, F.* **173**, 249.

Haucke, W. siehe *Zintl, E.* **174**, 312.

Hauptmann, H. und *Schulze, G. E. R.*, Mikrovolumenometer. **171**, 36.

Havemann, R. siehe *Ettisch, G.* **174**, 199.

Hermans, J. J., Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten. **176**, 55.

— Noch einmal Diffusionspotential und Ionenaktivitäten. **176**, 131.

Herold, W., Bemerkungen zur Arbeit von *Stern* und *Wenderlein* über die Lichtabsorption der Porphyrine. **171**, 463.

Herzog, R. O., Diffusion von Kristallen. **172**, 242.

Heuer, W. siehe *Staudinger, H.* **171**, 129.

v. Hevesy, G. und *Somiya, T.*, Platinschwarz. **171**, 41.

Heyes, J., Quantitative Spektralanalyse von Gasgemischen. **172**, 95.

— siehe *Jansen, W. H.* **171**, 268. **174**, 291.

Hilferding, K. siehe *Abel, E.* **172**, 353.

Holub, L., *Neubert, F.* und *Sauerwald, F.*, Prüfung des Massenwirkungsgesetzes bei konzentrierten schmelzflüssigen Lösungen durch Potentialmessungen. **174**, 161.

Holst, G., Untersuchung eines gekoppelten Redoxgleichgewichtes durch Lichtextinktionsmessung. **175**, 99.

Hrynakowski, K., Thermische Analyse von Dreistoffsystemen. **171**, 99.

— und *Adamonis, F.*, Kristallisation in Dreistoffsystem mit Peritektikum und Eutektikum: Antipyrin—Harnstoff—Urethan. **172**, 33.

— und *Szmytówna, M.*, Zweistoffsystem β -Naphthol— β -Naphthylamin. **171**, 234.

— — Dreistoffsystem Naphthalin— α -Naphthol— β -Naphthol. **173**, 58.

— — Dreistoffsysteme organischer Komponenten. **173**, 150.

— — Gleichgewicht fest—flüssig im Dreistoffsystem mit kongruent schmelzender Zweistoffverbindung. **174**, 60.

- Hrynakowski, K.* und *Szmyt, M.*, Dreistoffsysteme mit unkongruent schmelzenden Zweistoffverbindungen. **175**, 83.
- Hüttig, G. F.*, *Novák-Schreiber, W.* und *Kittel, H.*, Katalyse des N_2O -Zerfalls an aktivem $MgO-Fe_2O_3$. **171**, 83.
- Imre, L.*, Aufladungsadsorption an salzartigen Verbindungen. **171**, 239.
- Jagitsch, R.*, Thermische Untersuchung an $Al(OH)_3-Al_2O_3$ nach der Emaniermethode. **174**, 49.
- Jander, G.* siehe *Stüber, C.* **171**, 320.
- Jansen, W. H.*, *Heyes, J.* und *Richter, C.*, Mikro-Spektralbestimmung von *K* und *Ca*. **171**, 268.
- — — Direkte photoelektrische Spektralbestimmung der Alkalien. **174**, 291.
- Kaizer, H.* siehe *Bodforss, S.* **171**, 190.
- Kangro, W.* und *Flügge, R.*, Lösungswärme von $FeCl_3$ in Wasser und Salzsäure. **175**, 187.
- Karpatsch, S.* und *Patzug, W.*, O_2 -Überspannung bei der Elektrolyse des geschmolzenen Gemisches $KNO_3-NaNO_3-LiNO_3$. **173**, 383.
- und *Stromberg, A.*, Kapillarelektische Erscheinungen in geschmolzenen Salzen. **176**, 182.
- Kasanzev, W. P.*, Röntgenographische Untersuchung der Reduktion von Hämatit zu Eisenschwamm. **174**, 370.
- Kasarnowsky, J. S.* siehe *Kritschewsky, I. R.* **176**, 48.
- Katz, J. R.* und *Weidinger, A.*, Hemmung des Retrogradierens von Stärkekleister und -lösung durch Wärme. **171**, 181.
- Kauko, Y.* und *Carlberg, J.*, Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure. **173**, 141. **176**, 11.
- und *Mantere, V.*, Die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure. **176**, 187.
- Ketelaar, J. A. A.* siehe *Smits, A.* **175**, 359.
- Kilpi, S.*, Äquivalenzpunkt der Säure-Basen-Titration und Elektrolytwirkung. **172**, 277.
- Pufferwirkung und Reziprozität der Säure-Basen-Funktion. **173**, 223.
- Der Endpunkt der potentiometrischen Titration schwacher Säuren und Basen. **173**, 427.
- Stufenweise Titration einer zweibasischen Säure. **174**, 441.
- Theorie der stufenweisen Titration der Säure- und Basengemische. **175**, 239.
- v. Kiss, A.* und *Urmánczy, A.*, Dissoziationskonstanten von Ameisen- und Essigsäure in konzentrierten Salzlösungen. **171**, 257.
- Kittel, H.* siehe *Hüttig, G. F.* **171**, 83.
- Klar, R.*, Die Adsorption von H_2 und D_2 und die Hydrierung von C_2H_4 . **174**, 1.
- Klatt, W.*, Inden als kryoskopisches Lösungsmittel. **171**, 454.
- Ebullioskopische Messungen an Lösungen von Ketonen und Aldehyden in HF . **173**, 115.
- v. Klenck, J.* siehe *Thiessen, P. A.* **174**, 335.
- Klit, A.* und *Langseth, A.*, Darstellung von Deuteriobenzol. **176**, 65.

- Knorr, C. A. und Schwartz, E.*, Die katalytische Aktivität des *Pd* und die Überspannung des H_2 . Bemerkungen zu Untersuchungen von *Volmer* und *Wick*. **176**, 161.
- Konobejewski, S.*, Theorie der unterkühlten festen Lösungen. **171**, 25.
- Kopper, H.*, Kritische Temperatur von *D*-Verbindungen. **175**, 469.
- Kortüm, G.* siehe *Halban, H.* **173**, 449.
- Krauss, W.*, Bildungsgeschwindigkeit und Gleichgewicht von $NOBr_2$. **175**, 295.
- Kritschewsky, I. R. und Kasarnowsky, J. S.*, Thermodynamische Berechnung von N_2-H_2 -Gemisch in Wasser unter Druck. **176**, 48.
- *Shaworonkoff, N. M. und Aepelbaum, V. A.*, Löslichkeit von CO_2 aus Gemisch mit H_2 unter Druck in Wasser. **175**, 219.
- und *Torotscheschnikow, N. S.*, Thermodynamik des Gleichgewichts zwischen Dampf und Flüssigkeit im System N_2-O_2 . **176**, 338.
- Krumbein, E.* siehe *Cassel, H. M.* **171**, 70.
- Kruyt, H. R. und Cysouw, H. A.*, Peptisation durch isomorphe Ionen; durch Fremdionen. **172**, 49, 56.
- Kudra, O.*, Kathodeneffekt bei Elektrolyse der *Cd*-Salze. **175**, 377.
- siehe *Plotnikow, W. A.* **176**, 154.
- Kuhn, W.*, Gestalt und dielektrisches Verhalten fadenförmiger Zwitterionen in Lösungen. **175**, 1.
- Landt, E.*, Theorie der Lysorption. **171**, 119.
- Lange, E.* siehe *Doehlemann, E.* **173**, 295.
- Langseth, A.* siehe *Klit, A.* **176**, 65.
- Lendle, A.*, Langsame Adsorption von O_2 an Kohle, Calorimetrie und Kinetik. **172**, 77.
- Lepin, L. und Strachowa, G.*, Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Elektrolyten an Kohle. **173**, 129.
- — Reversibilität der Adsorption an aschefreier Kohle. **176**, 303.
- van Lieshout, A. K. W. A.* siehe *Cohen, E.* **173**, 1, 32, 67, 169.
- Lindau, G. und Rhodius, R.*, Physikalisch-chemische Analyse adsorbierter Eiweißmoleküle. **172**, 321.
- Linhard, M.*, Dampfdruck von Lösungen in flüssigem NH_3 . **175**, 438.
- Loosen, K.* siehe *Zintl, E.* **174**, 301.
- Lutschinsky, G. P.*, Temperaturgang der Viscosität von Tetrachloriden der 4. Gruppe des periodischen Systems. **171**, 348.
- Maas, H.* siehe *Fischbeck, K.* **171**, 385.
- Magnus, A.*, Die Ionenwanderung als molekularkinetisches Problem. **174**, 262.
- und *Sartori, G.*, Calorimetrische Untersuchung der Adsorption von H_2 und D_2 an aktivem *Ni*. **175**, 329.
- Manegold, E. und Stüber, C.*, Elektrizitäts-transport durch Phasengrenzen. Systeme Glas—Quecksilber, Glas— $AgNO_3$. **173**, 321.
- Mantere, V.* siehe *Kauko, Y.* **176**, 187.
- Matanzew, A.* siehe *Essin, O.* **173**, 216. **174**, 384.
- Meisenheimer, Hertha* siehe *Fischbeck, K.* **171**, 385.
- Mejenny, J. F.* siehe *Plotnikow, W. A.* **176**, 154.

- Meyer, J.*, Molekulare Festigkeit von Flüssigkeiten. **173**, 106.
— *cis*-Zimtsäuren. **174**, 77.
Meyer, L., Thermische Analyse des Gleichgewichts zwischen siedender Flüssigkeit und Dampf. **175**, 275.
Meyer, R. siehe *Günther, P.* **175**, 154.
Moll, W. L. H., Polarisation an der Ferri / Ferro-Elektrode. **175**, 353.
Molvig, H. siehe *Stern, A.* **175**, 38. **176**, 209.
Müller, E., Das elektromotorische Verhalten des Chromamalgams. **176**, 273.
— und *Stein, W.*, Der Kathodenfilm bei der Elektrolyse CrO_4 -haltiger Lösungen. **172**, 348.
Müller, Fr. und Dürichen, W., Messung der elektromotorischen Kraft hochohmiger Elemente. **173**, 349.
Müller-Skjold, F. siehe *Günther, P.* **175**, 154.
Muller, G. J. siehe *Smits, A.* **173**, 359.
Mumbrauer, R., Hydratentwässerung verfolgt nach der Emaniermethode. **172**, 64.

v. Náray-Szabó, St. und Szabó, Z., Ionenaktivitäten. **173**, 103.
— und *Szlatinay, L.*, Das elektrochemische Verhalten des NH_4 -Amalgams unter Druck. **173**, 89.
Neubert, F. siehe *Holub, L.* **174**, 161.
Neumann, K., Allotropie des S; Dampf des rhombischen und monoklinen S. **171**, 399, 416.
— und *Tohmfor, G.*, Dichteunterschied zwischen Meer- und Süßwasser. **176**, 226.
Niwa, K. siehe *Shibata, Z.* **173**, 415.
Novák-Schreiber, W. siehe *Hüttig, G. F.* **171**, 83.

Ölander, A., Elektrochemische und röntgenographische Untersuchung von Tl -Amalgam. **171**, 425.
— Elektrochemische Untersuchung von Cd — Sb -Legierungen. **173**, 284.
Ostwald, W., Theorie der Flotation. **173**, 393.

Paneth, F. A. siehe *Günther, P. L.* **173**, 401.
Papkov, S., Viscosität und Konstitution organischer Flüssigkeiten. **174**, 445.
Patscheke, G. und Tanne, C., Löslichkeit und gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Alkalichloride in flüssigem NH_3 . **174**, 135.
Patzug, W. siehe *Karpatscheff, S.* **173**, 383.
Paulus, R. siehe *Stackelberg, M.* **175**, 127.
Philipp, K. siehe *Erbacher, O.* **176**, 169.
Plake, E., Differentialebullioskop; Siedepunkterhöhung durch Elektrolyte. **172**, 105, 113.
Plotnikow, W. A., Fialkow, J. A. und Tschalij, W. P., Leitfähigkeit der Lösungen von LiJ , NaJ , RbJ in flüssigem Jod. **172**, 304.
— *Kudra, O. K. und Mejenny, J. F.*, Elektrochemische Untersuchung der Al - und K -Bromide in Lösungsmittelgemischen. **176**, 154.
Polessitsky, A., Verteilung von $Ba(NO_3)_2$ zwischen Lösung und Kristallen von $Sr(NO_3)_2$. **172**, 300.
Protass, J. R. siehe *Gorochowsky, G. N.* **174**, 122.

- Ramberg, L.*, Reaktionsgefäße mit veränderlichem Rauminhalt. **176**, 289, 444.
- Redlich, O.* siehe *Abel, E.* **173**, 353.
- Reichardt, H.*, Elektrisches Strömungspotential bei turbulenter Strömung. **174**, 15.
- Reitz, O.*, Alkoholische Gärung in schwerem Wasser. **175**, 257.
- Loslösung von Protonen und Deuteronen aus organischen Molekülen bei allgemeiner Basenkatalyse. Bromierung von CH_3NO_2 . **176**, 363.
- und *Bonhoeffer, K. F.*, Einbau von *D* in wachsende Organismen. **172**, 369. **174**, 424.
- Rhodium, R.* siehe *Lindau, G.* **172**, 321.
- Richter, C.* siehe *Jansen, W. H.* **171**, 268. **174**, 291.
- Riiber, C. N.*, Anwendung der Molekularrefraktion zur Bestimmung der Konstitution und Konfiguration der Zucker. **176**, 358.
- Ringbom, A.*, Potentiometrische Fällungstitrationen mit Elektroden zweiter Art. **173**, 198, 207.
- Roginsky, S.* siehe *Ablesowa, K.* **174**, 449.
- Roth, W. A.*, Thermodynamik des Systems $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$. **173**, 313.
- siehe *Becker, G.* **174**, 104.
- siehe *Zeumer, H.* **173**, 365.
- Rothschild, S.*, Verfärbung von *CaS*-Phosphoren durch Licht. **172**, 188.
- Rutgers, A. J.*, Thermodynamik chemischer Gasgleichgewichte. **173**, 73.
- Sabinina, L.* und *Terpugow, L.*, Oberflächenspannung des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$. **173**, 237.
- Sachsse, H.* und *Bratzler, K.*, Bestimmung von *D* aus Wärmeleitfähigkeit. **171**, 331.
- Sagortschew, B.*, Untersuchung der Zersetzung von Bariumoxalat nach der Emaniermethode. **176**, 295.
- Salzer, F.* und *Bonhoeffer, K. F.*, Fermentative Spaltung von Glucosiden in schwerem Wasser. **175**, 304.
- — Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. IV. **176**, 202.
- Sartori, G.* siehe *Magnus, A.* **175**, 329.
- Sauerwald, F.* siehe *Holub, L.* **174**, 161.
- Schattenstein, A. I.*, Ammonolyse des Santonins in flüssigem NH_3 . **171**, 286.
- Schj nberg, E.*, Verbrennungswärme und Refraktion chlosubstituierter Fettsäuren und Ester. **172**, 197.
- Geschwindigkeit der Verseifung einiger Crotonsäureester. **174**, 465.
- Verbrennungswärme und Refraktion einiger Crotonsäureester. **175**, 342.
- Schmidt, G.*, Dynamische Methode zur Untersuchung der Grenzflächen von Pulvern. **171**, 289.
- Schmidt, O.*, Katalytische Hydrierung von *C*-Doppelbindungen in Kettenmolekülen. **176**, 237.
- Schnorrenberg, E.* siehe *Stackelberg, M.* **175**, 127.
- Schröer, Erich*, Kinetik und Mechanismus der Reaktion zwischen Ferroion und salpetriger Säure bzw. Salpetersäure. **176**, 20.
- und *Becker, G.*, Zähigkeit im kritischen Zustand. **173**, 178.
- Schubert, H.* und *Cruse, K.*, Quantitative Spektralanalyse von *Sn—Pb*. **172**, 143.
- Schulz, G. V.*, Osmotische Molekulargewichtsbestimmung in polymerhomologen Reihen hochmolekularer Stoffe. **176**, 317.

- Schulze, *Gustav E. R.*, Kristallstruktur von Ergosterin- und Cholesterinderivaten. **171**, 436.
- siehe *Hauptmann, H.* **171**, 36.
- Schwab, *G.-M.*, Adsorption von C_2H_4 an aktiven Zentren des Ni. **171**, 421.
- Schwartz, *E.* siehe *Knorr, C. A.* **176**, 161.
- und *Coblans, H.*, Lösungs- und Verdünnungswärme von Salzen von Null bis Sättigung. V. $BaCl_2$. **176**, 430.
- Schwarzenbach, *G.*, Begriff des Normalaciditätspotentials. **172**, 234.
- Einfluß einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure. **176**, 133.
- Seelich, *F.*, Anomale Oberflächenspannung verdünnter Phenollösungen. **173**, 121.
- Seiler, *M.* siehe *Halban, H.* **173**, 449.
- Shaworonkoff, *N. M.* siehe *Kritschewsky, I. R.* **175**, 232.
- Shibata, *Z.* und *Niwa, K.*, Dampfdruck von KCl -Lösung. **173**, 415.
- Siedler, *Ph.*, Theorie der Flotation. **174**, 73.
- Sieverts, *A.* und *Brüning, H.*, Der elektrische Widerstand von H -beladenen Ta -Drähten. **174**, 365.
- und *Hagen, H.*, Der elektrische Widerstand H -beladener $Pd-Ag$ - und $Pd-Au$ -Drähte. **174**, 247.
- und *Zapf, G.*, Eisen und Stickstoff. **172**, 314.
- — Die Löslichkeit von D und von H in festem Pd . **174**, 359.
- Siomi, *K.* siehe *Tamaru, S.* **171**, 221, 229.
- Skljarenko, *S. I.* und *Baranajew, M. K.*, Verdampfung von Flüssigkeiten in bewegter Luft und anderen Gasen: azeotrope und konstant verdampfende Gemische. **175**, 195, 203, 214.
- Smits, *A.*, Verzögerte Ionenentladung als Ursache der H -Überspannung und der kathodischen Polarisation. **172**, 470.
- und *Cannegieter, D.*, Intensive Trocknung und inneres Gleichgewicht. **171**, 445.
- — Kondensationswärme intensiv getrockneter Flüssigkeiten. **172**, 1.
- *Ketelaar, J. A. A.* und *Muller, G. J.*, Die Umwandlung von NH_4Br bei $-39^\circ C$. **175**, 359.
- Somiya, *T.* siehe *v. Hevesy, G.* **171**, 41.
- Spiers, *C. W. F.* siehe *den Hoed, D.* **173**, 412.
- Spiess, *K. F.* siehe *Stackelberg, M.* **175**, 127, 140.
- v. Stackelberg, M.*, *Schnorrenberg, E.*, *Paulus, R.* und *Spiess, K. F.*, Aluminiumcarbid Al_4C_3 und Aluminiumcarbonitrid Al_3C_3N . **175**, 127, 140.
- Staudinger, *H.* und *Heuer, W.*, Solvation, Löslichkeit und Viscosität von Polystyrolen. **171**, 129.
- Stauff, *J.* siehe *Thiessen, P. A.* **174**, 335. **176**, 397.
- Stein, *W.* siehe *Müller, E.* **172**, 348.
- Stern, *A.* und *Deželić, M.*, Fluoreszenz der Porphyrine. **176**, 347.
- und *Molvig, H.*, Fluoreszenz der Porphyrine. **175**, 38. **176**, 209.
- und *Wenderlein, H.*, Lichtabsorption der Porphyrine. **171**, 465. **174**, 81, 321. **175**, 405. **176**, 81.
- Strachowa, *G.* siehe *Lepin, L.* **173**, 129. **176**, 303.
- Stromberg, *A.* siehe *Karpatschiff, S.* **176**, 182.

- Stüber, C., Elektrolytische Einführung von H , N und K in Glas und Überführung von Na durch Glas. **172**, 401.
— siehe Manegold, E. **173**, 321.
— Braida, A. und Jander, G., Tellursäure und Alkalitellurate in Lösung. **171**, 320.
Szabó, Z., Ionenaktivität der Salzsäure. — Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionspotentials. **174**, 22, 33.
— Ionenaktivitäten des KCl und $NaCl$. **176**, 125.
— siehe Náray-Szabó, St. **173**, 103.
Szlatinay, L. siehe Náray-Szabó, St. **173**, 89.
Szmyt (Szmytówna), Marja siehe Hrynakowski, K. **171**, 234. **173**, 58, 150. **174**, 60. **175**, 83.

Tamaru, S. und Siomi, K., Dissoziation von $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ und Hydraten, bestimmt mit Hochtemperatur-Vakuumwaage. **171**, 221, 229.
Tanne, C. siehe Patscheke, G. **174**, 135.
Terpugow, L. siehe Sabinina, L. **173**, 237.
Težak, B., Niederschlagsbildung von $AgCNS$ und $AgCN$. **175**, 219.
— Einfluß von H -, Li -, K -, Na -Ionen auf Peptisierung von $BaSO_4$. **175**, 284.
Thiel, A. und Greig, D., Alkoholfehler der Indikatoren. **172**, 245.
Thiessen, P. A., v. Klenck, J., Gockowiack, H. und Stauff, J., Temperatur und Wärmetönung der genotypischen Umwandlung von Alkalisalzen langkettiger Fettsäuren. **174**, 335.
— und Stauff, J., Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren. **176**, 397.
Tiselius, A., Sorption und Diffusion von NH_3 in Analcim. **174**, 401.
Tohmfor, Gertrud siehe Neumann, K. **176**, 226.
Tollert, H., Viscosität von Elektrolytlösungen, spezifische Ionenviscosität, Verminderung der Hydrolyse durch Neutralsalz. **172**, 129.
— Vergleich der spezifischen Ionenviscositäten mit anderen Ioneneigenschaften. **174**, 239.
Torotscheschnikow, N. S. siehe Kritschewsky, I. R. **176**, 338.
Tronstad, L. siehe Flood, H. **175**, 347.
Tschalij, W. P. siehe Plotnikow, W. A. **172**, 304.

Urmack, A. siehe Damsgaard-Sørensen, P. **172**, 389.
Urmánczy, A. siehe Kiss, A. **171**, 257.

Vasiček, A. siehe Velišek, J. **171**, 281.
Van Lieshout, A. K. W. A., siehe Cohen, E. **173**, 1, 32, 67, 169.
Velišek, J. und Vasiček, A., Elektrokinetisches Potential an keramischen Diaphragmen. **171**, 281.
Volmer, M. und Wick, H., Wasserstoffelektrode. **172**, 429.

Wark, I. W., Theorie der Flotation. **173**, 265.
Weber, K., Desaktivierung chemisch aktivierter Oxalsäure. **172**, 459.
Weidinger, A. siehe Katz, J. R. **171**, 181.

- Weingaertner, E. siehe *Berl, E.* **173**, 35.
 Wenderlein, H. siehe *Stern, A.* **171**, 465. **174**, 81, 321. **175**, 405. **176**, 81.
 Wiberg, E., Spannungsreihe der Säuren und Basen. **171**, 1.
 — Begriff des Normalaciditätspotentials. **172**, 237.
 Wick, H. siehe *Chang, F. T.* **172**, 448.
 — siehe *Volmer, M.* **172**, 429.
 Wille, J., Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit von Cu-Ions durch NH_3 und C_5H_5N . **171**, 93.
 Winkel, A. siehe *Beischer, D.* **176**, 1.
 Winther, Chr., Lichtempfindlichkeit einiger Reaktionen. **174**, 41.
 Zapf, G. siehe *Sieverts, A.* **172**, 314. **174**, 359.
 Zeumer, H. und *Roth, W. A.*, Die Bildungswärme einiger Sulfide. **173**, 365.
 Zintl, E. und *Haucke, W.*, Zur Frage nach der Existenz der Orthosalpetersäure H_3NO_4 . **174**, 312.
 — und *Loosen, K.*, Siliciumdisulfid, ein anorganischer Faserstoff mit Kettenmolekülen. **174**, 301.

Besprechungen.

- Acta Physicochimica U.S.S.R. Ref. *Bodenstein.* **174**, 399.
 Actualités scientifiques et industrielles. Vorträge von *N. Andraut de Langeron, R. Audubert, C. Benedicks, F. Bloch, L. Brillouin, E. Dubois, P. Dutoit, A. Gillet, J. Heyrovsky, A. F. Joffé, P. Langevin, L. Nordheim, E. K. Rideal, O. Scarpa, M. Volmer, A. H. Wilson.* Ref. *Wagner.* **171**, 126.
Andraut de Langeron, N. siehe Actualités. **171**, 126.
Anschütz, L. siehe *Richter-Anschütz.* **173**, 319. **176**, 229.
Anstett siehe Les Laboratoires etc. **176**, 232.
v. Antropoff, A., Experimentelle Einführung in die Chemie. Ref. *Hofmann.* **173**, 166.
Arndt, F. siehe *Richter-Anschütz.* **176**, 229.
Astbury, W. T. siehe *Kolloidgesellschaft.* **173**, 391.
Audubert, R. siehe Actualités. **171**, 126.
Berl, E., Chemische Ingenieurtechnik. Bearbeitet von *Walter, Mark, Winnacker, Jänecke, Speidel, Thum, Holdt, Ernst, Hilburg.* Ref. *Eucken.* **173**, 388.
Berliner, A., Lehrbuch der Physik. Ref. *Czerny.* **171**, 128.
Bernhauer, K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. Ref. *Hahn.* **172**, 317.
Berolsheimer, D. D. siehe *West, C. J.* **175**, 327.
 Bibliographia Medica Argentina Año 1934. Ref. *Bodenstein.* **174**, 80.
Biltz, W., Raumchemie der festen Stoffe. Ref. *Eitel.* **175**, 255.
Bloch, F. siehe Actualités. **171**, 126.
Bockemüller, W., Organische Fluorverbindungen. Ref. *Wartenberg.* **176**, 390.
Boehle, K. siehe *Madelung, E.* **176**, 389.
Böttger, W., Heyrovsky, J., Jander, G., Pfundt, O. und Sander, K., Leitfähigkeit, Elektroanalyse und Polarographie. Ref. *Suhrmann.* **175**, 400.

- Bolam, T. R.*, Donnan-Gleichgewichte. Ref. *Bikerman*. **171**, 123.
- Borelius, G.*, Grundlagen des metallischen Zustandes. Ref. *Schmid*. **173**, 466.
- Brennecke, Erna, Fajans, K., Furmann, N. H. und Lang, R.*, Maßanalytische Methoden. Ref. *Menzel*. **173**, 392.
- Brill, R.* siehe *Kolloidgesellschaft*. **173**, 391.
- Brillouin, L.* siehe *Actualités*. **171**, 126.
- British Chemicals and their Manufacturers*. Ref. *Proskauer*. **175**, 327.
- Britton, H. T. S.*, Conductometric Analysis. Ref. *Böttger*. **171**, 125.
- Brüche, E. und Scherzer, O.*, Geometrische Elektronenoptik. Ref. *Ruska*. **173**, 243.
— siehe *Kolloidgesellschaft*. **173**, 391.
- Burkhardt, A. und Sachs, G.*, Mechanisch-technologische Eigenschaften der reinen Metalle. Ref. *Sauerwald*. **175**, 401.
- Butenandt, A.* siehe *Richter-Anschütz*. **173**, 309. **176**, 229.
- Clark, D. C. H.*, The Electronic Structure and Properties of Matter. Ref. *Klemm*. **174**, 399.
- Dänzer, H.*, Grundlagen der Quantenmechanik. Ref. *Förster*. **176**, 233.
- De Boer, J. H.*, Electron Emission und Adsorption Phenomena. Ref. *Suhrmann*. **175**, 322.
- Debye, P.*, Kernphysik. Ref. *Meitner*. **175**, 176.
— siehe *Marx, E.* **174**, 317.
- Defay, R.*, Étude thermodynamique de la tension superficielle. Ref. *Rogowski*. **174**, 398.
- Dehlinger, U.*, Gitteraufbau metallischer Systeme. Ref. *Schmid*. **173**, 466.
- Delbrück, M.* siehe *Meitner, L.* **174**, 396.
- Doczeke, R.*, Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante. Ref. *Förster*. **176**, 233.
- Dubois, E.* siehe *Actualités*. **171**, 126.
- Dutoit, P.* siehe *Actualités*. **171**, 126.
- Eddington, A. S.*, Die Naturwissenschaft auf neuen Bahnen. Übersetzt von *W. Westphal*. Ref. *Weizsäcker*. **176**, 314.
- v. Engel, A. und Steenbeck, M.*, Elektrische Gasentladungen. Ref. *Schröter*. **174**, 157.
- Ephraim, F.*, Anorganische Chemie. Ref. *Tiede*. **172**, 316.
- Ernst, A.* siehe *Berl, E.* **173**, 388.
- Eucken, A. und Jakob, M.*, Der Chemie-Ingenieur. I, 4. Bearbeitet von *Prausnitz, Reitstötter, Ladenburg, Stein, Naske, Thiessen, Merkel, Kirschbaum*. — Generalregister. Ref. *Zenneck*. **173**, 71, 467.
- v. Euler, H., Franke, W., Nilsson, R. und Zeile, K.*, Katalasen und Enzyme der Oxydation und Reduktion. Ref. *Wagner-Jauregg*. **171**, 124.
- Fajans-Wüst*, Physikalisch-chemisches Praktikum. Ref. *Clusius*. **176**, 160.
- Fajans, K.* siehe *Brennecke, E.* **173**, 392.
- Faraday Society*, Dipole Moments. Ref. *Geib*. **172**, 318.

- Faraday Society*, Colloidal Electrolytes. Diskussionsbericht. Ref. *Erbring*. 174, 158.
- Farkas, A.*, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen. Ref. *Harteck*. 173, 247.
- Feigl, F.*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Ref. *Böttger*. 175, 170.
- Finkelnburg, W.*, *Mecke, R.*, *Reinkober, O.* und *Teller, E.*, Molekül- und Kristallgitterspektren. Ref. *Förster*. 173, 164.
- Fischer, E. I.*, Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. Ref. *Schwarze*. 176, 391.
- Flehsig, W.*, Elektrische Leitfähigkeit nichtmetallischer Kristalle. Ref. *Jost*. 171, 121.
- Flügge, S.* siehe *Madelung, E.* 176, 389.
- Franke, W.* siehe *Euler, H.* 171, 124.
- Fricke, R.* siehe *Kolloidgesellschaft*. 173, 391.
- Fues, E.*, Beugungsversuche mit Materiewellen. Einführung in die Quantenmechanik. Ref. *Weizel*. 176, 229.
- Furmann, N. H.* siehe *Brennecke, E.* 173, 392.
- Fuss, V.*, Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen. Ref. *Wassermann*. 172, 399.
- Gillet, A.* siehe *Actualités*. 171, 126.
- Gmelins*, Handbuch der anorganischen Chemie. N Lief. 1; J Lief. 2; Al Teil A, 1/2; B, 2; Mo; Fe Teil A, 5. Ref. *Drucker*. 175, 174.
- Grimsehl* siehe *Tomaschek, R.* 173, 246.
- Grossmann, E.*, *Martin, H.* und *Schmidt, H.*, Schwingungs- und Wellenlehre, Ultraschallwellen. Ref. *Rogowski*. 173, 165.
- Guertler, W.*, Metallographie II/1. Ref. *Sauerwald*. 175, 401.
- Haas, A.*, Kleiner Grundriß der theoretischen Physik. Ref. *M. Delbrück*. 172, 319.
- Materiewellen und Quantenmechanik. Ref. *Förster*. 172, 400.
- Die Umwandlungen der chemischen Elemente. Ref. *Wirtz*. 175, 172.
- Haitinger, M.* siehe *Haschek, E.* 175, 474.
- Halle, F.* siehe *Kolloidgesellschaft*. 173, 391.
- Hanle, W.*, Elektrische Leitfähigkeit von Gasen. Ref. *Jost*. 171, 121.
- Hardy, W. B.*, Collected Scientific Papers. Ref. *Ostwald*. 176, 391.
- Haschek, E.* und *Haitinger, M.*, Farbmessungen. Ref. *Biltz*. 175, 474.
- Heise, K.*, Titanweiß. Ref. *Eitel*. 176, 389.
- Heisenberg, W.*, Wandlungen in der Grundlagen der Naturwissenschaft. Ref. *Jordan*. 174, 318.
- 2. Auflage. Ref. *Laue*. 176, 389.
- Hengstenberg, J.* und *Wolf, K.*, Elektronenstrahlen. Ref. *Kirchner*. 173, 470.
- Henning, F.* siehe *Kohlrausch, F.* 176, 234.
- Henri, V.*, Matière et Energie. Ref. *Steiner*. 171, 126.
- Herçik, F.*, Oberflächenspannung in Biologie und Medizin. Ref. *Erbring*. 171, 122.
- Herriot, E.* siehe *Les Laboratoires etc.* 176, 232.

- Heyrovsky, J.* siehe *Actualités*. **171**, 126.
— siehe *Böttger, W.* **175**, 400.
Hilburg, K. siehe *Berl, E.* **176**, 388.
Hiltner, W., Potentiometrische Analysen. Ref. *Brennecke*. **174**, 395.
Hinshelwood, C. N. und *Williamson, A. T.*, The Reaction between Hydrogen and Oxygen. Ref. *Harteck*. **173**, 320.
Hofmann, U. siehe *Kolloidgesellschaft*. **173**, 391.
Holdt, H. siehe *Berl, E.* **173**, 388.
Holleman, A. F., Lehrbuch der organischen Chemie. Herausgegeben von *F. Richter*. Ref. *Weygand*. **176**, 315.
Hollata, J., Die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie. Ref. *Schwab*. **174**, 156.
Houwink, R., Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen. Ref. *Rast*. **171**, 469.
Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Ref. *Harteck*. **173**, 247.
Jänecke, E., siehe *Berl, E.* **173**, 388.
Jahr, K. F. siehe *Jander, G.* **173**, 242.
Jakob, M. siehe *Eucken, A.* **173**, 71, 467.
Jander, G. und *Jahr, K. F.*, Maßanalyse. Ref. *Brennecke*. **173**, 242.
— siehe *Böttger, W.* **175**, 400.
Joffé, A. F. siehe *Actualités*. **171**, 126.
Kausch, O., Flußsäure, Kieselflußsäure. Ref. *Wartenberg*. **176**, 390.
Kintoff, W., Schulversuche zur Chemie der Kampfstoffe. Ref. *Böttger*. **176**, 230.
Kirschbaum, E. siehe *Eucken, A.* **173**, 71.
Klemm, W., Anorganische Chemie. Ref. *Schleede*. **173**, 390.
Klockmann siehe *Ramdohr, P.*
Knoll, M., *Ollendorf, F.* und *Roggendorf, A.*, Gasentladungs-Tabellen. Ref. *Schröter*. **173**, 468.
König, W., *v. Reis, L.* und *Simon, R.*, Flachglas. Ref. *Eitel*. **173**, 72.
Kofler, A. und *Kofler, L.*, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Ref. *Böttger*. **176**, 230.
Kohlrausch, F., Praktische Physik. Herausgegeben von *F. Henning*. Ref. *Czerny*. **176**, 234.
Kolloid-Gesellschaft, Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. Vorträge von *Ostwald, Schiebold, Fricke, Halle, Brill, Astbury, Hofmann, Saupe, Wever, Rupp, Brüche, Trillat*. Ref. *Erb-ring*. **173**, 391.
Krczil, F., Adsorptionstechnik. Ref. *Magnus*. **175**, 475.
Kronig, R. de L., The Optical Basis of the Theory of Valency. Ref. *Bonhoeffer*. **175**, 256.
— siehe *Marx, E.* **174**, 317.
Krüger, D., Celluloseacetate. Ref. *Mark*. **175**, 324.
Kühl, H., Dissoziation von Verbrennungsgasen in Vergasermaschinen. Ref. *Wohl*. **175**, 173.

- Küster-Thiel*, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Ref. *Geib*. 175, 172.
Kuhn, H., Atomspektren. Ref. *Meissner*. 174, 395.
- Ladenburg*, R. siehe *Eucken*, A. 173, 71.
Lafuma siehe Les Laboratoires etc. 176, 232.
Lang, R. siehe *Brennecke*, E. 173, 392.
Langenbeck, W., Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. Ref. *Bonhoeffer*. 174, 320.
Langevin, P. siehe *Actualités*. 171, 126.
Laubenheimer, A., Rohstoffbetriebe der keramischen Industrie. Ref. *Eitel*. 172, 316.
Les Laboratoires du Bâtiment et des Travaux Publics. Ref. *Eitel*. 176, 232.
L'Hermite s. Les Laboratoires etc. 176, 232.
Liesegang, R. E., Kolloid-Fibel für Mediziner. Ref. *Erbring*. 176, 316.
Lipp, Maria siehe *Richter-Anschütz*. 173, 319.
- Madelung*, E., *Boehle*, K. und *Flügge*, S., Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. Ref. *Laue*. 176, 389.
Marinesco, N., Équilibre de membrane. Ref. *Bikerman*. 171, 123.
Mark, H. siehe *Berl*, E. 173, 388.
Martin, H. siehe *Grossmann*, E. 173, 165.
Marx, E., Quantenmechanik der Materie und Strahlung (Handbuch der Radiologie VI/2). Bearbeitet von R. de L. Kronig, Debye, Sack, Placzek. Ref. *Joos*. 174, 317.
Masing, G., Handbuch der Metallphysik. Ref. *Schmid*. 173, 466.
Mayer siehe Les Laboratoires. 176, 232.
Mayrhofer, A. siehe *Kofler*, L. 176, 230.
Mecke, R. siehe *Finkelburg*, W. 173, 164.
Meissner, K. V., Spektrographie. Ref. *Joos*. 174, 317.
Meitner, L. und *Delbrück*, M., Der Aufbau der Atomkerne. Ref. *Wirtz*. 174, 396.
Merkel, F. siehe *Eucken*, A. 173, 71.
Mitchell, A. C. G. und *Zemansky*, M. W., Resonance Radiation and Excited Atoms. Ref. *Hanle*. 171, 124.
Müller, W. J., Die Bedeckungstheorie der Passivität. Ref. *Pietsch*. 175, 473.
- Naske*, C. siehe *Eucken*, A. 173, 71.
National Physical Laboratory, Researches 1935, Metallurgy. Ref. *Sauerwald*. 175, 401.
Neuberger, M. C., Kristallochemie der anorganischen Verbindungen. Ref. *Schleede*. 173, 467.
Niederländer, K. siehe *Richter-Anschütz*. 173, 319.
Nikuradse, A., Das flüssige Dielektrikum. Ref. *Hippel*. 171, 122.
Nilsson, R. siehe *Euler*, H. 171, 124.
Nord, F. F. und *Weidenhagen*, R., Ergebnisse der Enzymforschung. Bd. IV. Ref. *Bonhoeffer*. 174, 79. Bd. V. Ref. *Lohmann*. 176, 444.
Nordheim, L. siehe *Actualités*. 171, 126.

- Ollendorf, F.* siehe *Knoll, M.* **173**, 468.
Oppenheimer, C., Die Fermente und ihre Wirkungen. Ref. *Lohmann.* **176**, 313.
Ostwald, W. siehe *Kolloidgesellschaft.* **173**, 391.
- Patrick, D. R.*, Asymmetric Synthesis and Asymmetric Induction. Ref. *Kuhn.* **171**, 125.
Pauli, W. und *Valko, E.*, Kolloidchemie der Eiweißkörper. Ref. *Mark.* **175**, 325.
Pernaut s. *Les Laboratoires etc.* **176**, 233.
Pflücke, M. und *Walther, C.*, Kohlenwasserstofföle. Ref. *Schultze.* **172**, 398.
Pfundt, O. siehe *Böttger, W.* **175**, 400.
Placzek siehe *Marx, E.* **174**, 317.
Pohl, R. W., Einführung in die Physik II, Elektrizitätslehre. Ref. *Czerny.* **175**, 256.
Prausnitz, P. H. siehe *Eucken, A.* **173**, 71.
- Ramdohr, P.*, Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Ref. *Eitel.* **176**, 231.
Randall, The Diffraction of X-Rays. Ref. *Mark.* **175**, 323.
Rappaport, Fr., Mikrochemie des Blutes. Ref. *Flaschenträger.* **173**, 242.
Reimann, A. L., Thermionic Emission. Ref. *Suhrmann.* **175**, 322.
Reindel, F. siehe *Richter-Anschütz.* **173**, 319.
Reinkober, O. siehe *Finkelburg, W.* **173**, 164.
v. Reis, L. siehe *König, W.* **173**, 72.
Reitstötter, J. siehe *Eucken, A.* **173**, 71.
Richter, F. siehe *Holleman, A. F.* **176**, 315.
Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. II, bearbeitet von
Arndt, Anschütz, Butenandt, Lipp, Niederländer, Reindel, Rochussen, Tscheche,
Weissberger. Ref. *Goldschmidt.* **173**, 319. **176**, 229.
Rideal, E. K. siehe *Actualités.* **171**, 126.
Rienäcker, G. siehe *Staudinger, H.* **173**, 390.
Riesenfeld, E. H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. Ref. *Tiede.* **171**, 127.
Rochussen, F. siehe *Richter-Anschütz.* **173**, 319. **176**, 229.
Roggendorf, A. siehe *Knoll, M.* **173**, 468.
Rosendahl, F., Steinkohlenteer. Ref. *Peters.* **172**, 317.
— Motoren-Benzol. Ref. *Peters.* **176**, 315.
Rüchardt, E., Neuzeitliche Kernphysik. Ref. *Wirtz.* **175**, 176.
Rupp, E. siehe *Kolloidgesellschaft.* **173**, 391.
- Sachs, G.* siehe *Burkhardt, A.* **175**, 401.
Sack siehe *Marx, E.* **174**, 317.
Sandera, K. siehe *Böttger, W.* **175**, 400.
Sartori, M., Die Chemie der Kampfstoffe. Ref. *Flury.* **175**, 474.
Sauer, E., Kolloidchemisches Praktikum. Ref. *Wintgen.* **174**, 397.
Saupe, E. siehe *Kolloidgesellschaft.* **173**, 391.
Scarpa, O. siehe *Actualités.* **171**, 126.
Schenck, H., Die Stahlerzeugung. Ref. *Krings.* **173**, 244.
Scherzer, O. siehe *Brüche, E.* **173**, 243.

- Schiebold, E.* siehe *Kolloidgesellschaft*. 173, 391.
Schmidt, H. siehe *Grossmann, E.* 173, 165.
Schmidt, J., Das Kohlenoxyd. Ref. *Peters*. 172, 319.
Schülein, J., Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel. Ref. *Scheunert*. 176, 231.
Schuster, F., Stadtgasentgiftung. Ref. *Winzer*. 175, 173.
Schwarz, H., Die Mikrogasanalyse. Ref. *Böttger*. 175, 171.
Semenoff, N., Chemical Kinetics and Chain Reactions. Ref. *Harteck*. 173, 319.
Sidgwick, N. V., The Covalent Link in Chemistry. Ref. *Fromherz*. 176, 392.
Simon, R. siehe *König, W.* 173, 72.
Speidel, W. siehe *Berl, E.* 173, 188.
Spöner, H., Molekülspektren. Ref. *Weizel*. 174, 398.
Staudinger, H. und *Rienecker, G.*, Tabellen zu Vorlesungen über allgemeine und anorganische Chemie. Ref. *Schleede*. 173, 390.
Steenbeck, M. siehe *Engel, A.* 174, 157.
Stein, G. siehe *Eucken, A.* 173, 71.
Stuart, H. A., Molekülstruktur. Ref. *Förster*. 172, 156.

Tammann, G., Der Glaszustand. Ref. *Clusius*. 175, 326.
Teichmann, H., Einführung in die Quantenphysik. Ref. *Cario*. 175, 475.
Teller, E. siehe *Finkelburg, W.* 173, 164.
Thiessen, P. A. siehe *Eucken, A.* 173, 71.
Thum, A. siehe *Berl, E.* 173, 388.
Tomaschek, R., Grimsehl's Lehrbuch der Physik. Ref. *Czerny*. 173, 246.
Tongue, H., The Design and Construction of High Pressure Chemical Plant. Ref. *Stern*. 171, 469.
Trillat, J. J. siehe *Kolloidgesellschaft*. 173, 391.
Tschesche, R. siehe *Richter-Anschütz*. 176, 229.

Ubbelohde, L., Viscosimetrie. Ref. *Erbring*. 175, 327.
Ulich, H., Elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten und Lösungen. Ref. *Jost*. 171, 121.

Valko, E. siehe *Pauli, W.* 175, 325.
Volmer, M. siehe *Actualités*. 171, 126.

Walter, A. siehe *Berl, E.* 173, 388.
Walther, C. siehe *Pflücke, M.* 172, 398.
Weidenhagen, R. siehe *Nord, F. F.* 174, 79. 176, 444.
Weissberger, A. siehe *Richter-Anschütz*. 176, 229.
West, C. J. und *Berolzheimer, D. D.*, Bibliography of Bibliographies on Chemistry and Chemical Technology. Ref. *Proskauer*. 175, 327.
Westphal, W. siehe *Eddington, A. S.* 176, 314.
Wever, F. siehe *Kolloidgesellschaft*. 173, 391.
Williamson, A. T. siehe *Hinshelwood, C. N.* 173, 320.
Wilson, A. H. siehe *Actualités*. 171, 126.

- Winkler, L. W.*, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Ref. *Hartmann*. **176**, 231.
- Winnacker, K.* siehe *Berl, E.* **173**, 388.
- Wolf, K.* siehe *Hengstenberg, J.* **173**, 470.
- Wüst* siehe *Fajans-Wüst*. **176**, 260.
- Wulf, P. Th.*, Die Bausteine der Körperwelt. Ref. *Joos*. **174**, 318.
- Wyckoff, R. W. G.*, The structure of crystals. Supplement 1930—1934. Ref. *Gottfried*. **174**, 398.
- Zart, A.*, Kunstseide und Stapelfaser. Ref. *Rogowski*. **174**, 80.
- v. Zeerleder, A.*, Technologie des Al und seiner Leichtlegierungen. Ref. *Schmid*. **175**, 170.
- Zehnder, L.*, Röntgens Briefe an L. Zehnder. Ref. *Magnus*. **174**, 319.
- Zeile, K.* siehe *Euler, H.* **171**, 124.
- Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft*. Ref. *Wattenberg*. **175**, 176.
- Zemansky, M. W.* siehe *Mitchell, A. C. G.* **171**, 124.
- Zimmer, E.*, Umsturz im Weltbild der Physik. Ref. *Molière*. **173**, 166.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von größeren Arbeiten 50 Gratissparate, eine größere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tanlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrektarkosten nur in Höhe von 10 % der Setzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW7, Bunsenstr. 1, bzw.

Herrn Prof. Dr. Benkhoeffer, Leipzig C1, Linnéstraße 2, bzw.

Herrn Prof. Dr. Joss, Göttingen, Lotzestraße 8, bzw.

Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Würzburg, Keesburgstraße 23.

**P
H**

**und Leitfähigkeitsmessungen
sind im Laboratorium unentbehrlich**

Listen über die neuesten
Apparate senden kostenlos:

**F. & M. LAUTENSCHLÄGER G.m.b.H.
MÜNCHEN 2 SW, Lindwurmstraße 29—31**

